



Discussions sur l'évaporation d'une gouttelette mouillante

Geoffroy Guéna

► To cite this version:

Geoffroy Guéna. Discussions sur l'évaporation d'une gouttelette mouillante. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2007. Français. NNT: . tel-00292745

HAL Id: tel-00292745

<https://theses.hal.science/tel-00292745>

Submitted on 2 Jul 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITÉ PARIS VI, *Pierre et Marie Curie*
Spécialité : Physique

Thèse de doctorat présentée par

Geoffroy Guéna

pour obtenir le grade de docteur de l'Université Paris VI.

Titre de la thèse :

Discussions sur l'évaporation d'une gouttelette mouillante.

Soutenue le 18 octobre 2007 devant le jury composé de :

M^{me} Martine Ben Amar
M. Daniel Beysens
M^{me} Anne-Marie Cazabat
M. Jean-Pierre Hulin
M. Laurent Limat
M. François Lequeux

Directrice de thèse
Rapporteur
Rapporteur
Membre invité

Remerciements

Je tiens à ouvrir cette page de remerciements en saluant la mémoire du Professeur Pierre-Gilles de Gennes. Il occupait la chaire de physique de la matière condensée au Collège de France depuis 1971 lorsque j'ai débuté ma thèse au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, rattaché à cette chaire. J'ai eu la chance de découvrir le monde de la recherche en un lieu où chacun était libre d'évoluer dans un univers serein et préservé. Davantage qu'une expérience, ce fût une façon d'entrevoir ce que pourrait être un système idéal où science et société font corps.

Nous dûmes à regret quitter le Collège de France mais, je remercie Jacques Meunier de nous avoir ouvert les portes du Laboratoire de Physique Statistique à l'École Normale Supérieure.

Cette thèse aura eu deux couleurs. Après mon Université, j'ai été accueilli au Collège pour ensuite aller à l'École... Quelle évolution ! mais, surtout 'Quelle belle journée ça aura été !'

En effet, j'ai eu la chance de rencontrer durant ma thèse une personne ayant la volonté toute particulière de transmettre une parole, ma directrice de thèse Anne-Marie Cazabat. Merci Anne-Marie pour ton engagement et le sens que tu donnes à ton travail. Les thés que nous prenions en fin de journée l'étaient souvent en compagnie de Michel Moreau qui a été un de mes professeurs et que je remercie pour l'attention constante qu'il m'a portée ces dernières années.

J'ai été très honoré que Messieurs Jean-Pierre Hulin et Laurent Limat acceptent d'être rapporteurs du présent mémoire. Je ne saurais assez les en remercier. Je remercie également Martine Ben Amar d'avoir bien voulu présider le jury de cette thèse. Monsieur Daniel Beysens a accepté de participer à ce jury et je lui en suis très reconnaissant. Enfin, je remercie François Lequeux d'avoir accepté notre invitation au dernier moment. Je suis particulièrement heureux d'avoir pu constituer un jury de personnes que j'estime de la sorte et je tiens encore une fois leur exprimer ma gratitude.

Durant ces trois années, j'ai vu trois thèses s'imbriquer pour aboutir à quelque chose qui ressemble dorénavant à un travail de groupe, une jolie histoire dont le dénouement reste à venir. Merci à Christophe Poulard de m'avoir introduit à ce riche problème de gouttelettes volatiles sans jamais hélas m'avoir désigné celle qui fait déborder le vase... Je salue très amicalement Ulysse Delabre pour avoir partagé son regard critique au cours de nos nombreuses discussions, discussions desquelles il sortait bien souvent quelque chose de riche. Quelle relève ! Merci également à Céline Richard dont le passage plein de sourires a apporté un peu d'éclat dans notre salle de manipe. Merci aux stagiaires qui nous permettent parfois de nous sentir utiles, Aoueffa Amoussouvi, Sébastien Herbert ainsi que, Pierre-Arnaud Artola et Pascal Allançon. Je remercie également les anciens du groupe, Ahmed Amraoui et Olivier Bénichou, qui ont su rester présents à nos côtés pour nous apporter leur aide et leur soutien amical lorsqu'il était nécessaire.

Christian Ruyer-Quil et Frédérique Giorgiutti m'ont proposé de faire un séminaire au FAST quelques jours avant ma soutenance. Je tiens à remercier tous ceux qui se sont déplacé à cette occasion, grâce à eux j'ai pu aborder la soutenance avec beaucoup plus de confiance.

Les thèses ne s'effectuent pas sans tous ceux qui participent à notre quotidien et contribuent à le rendre parfois plus admirable encore. Je remercie les adeptes du café collégial et des repas confraternels durant ce que je me risquerais à appeler l'âge d'or du Collège, Marie-Alice Guedeau-Boudeville, Raymond Ober, Hubert Hervet, Marie-France Gestin, Josette Comes-Gary mais aussi, Mathilde et Étienne Reyssat, David Quéré, Hélène Bondil, Marie-Cécile Lamblet, Liliane Léger, Thomas Vilmin, Achod Aradian, Élie Raphaël, Julien Scheibert, Sébastien Besson, Georges Debrégeas et enfin Alexis Prévost. Je suis particulièrement reconnaissant de l'attention d'Alexis à cette thèse et je le remercie ici pour m'avoir offert ces instants de discussion durant lesquels il sait faire preuve d'un discernement particulier. Alexis a également été le ciment qui nous a permis de faciliter notre installation à l'École alors qu'il était rattaché au groupe de Didier Châtenet. Merci donc au groupe Châtenet dans son ensemble pour son accueil. Je remercie chaleureusement Zaïre Dissi et Nora Sadaoui pour nous avoir permis de dépasser les moments de flottement qui ont suivi notre déménagement à l'École ainsi que tous ceux qui ont accepté de pousser un peu les murs pour que nous puissions nous installer. Un nouveau lieu apporte de nouvelles rencontres, je salue les thésards du LPS notamment, Éric Herbert et Christophe Chevallier ainsi que les hommes en bleu qui, par leur présence et leur entrain, égayaient ma descente vers les manipes du deuxième sous-sol.

Ma famille, mes amis parce qu'ils sont le bonheur qu'ils m'apportent.

Et puis... il y avait ce ruisseau vivace qui coulait le long du chemin.

Table des matières

<i>Avant propos</i>	5
I Gouttelettes de liquide pur	7
1 Évaporation de gouttelettes mouillantes : une introduction	9
1.1 Évaporation d'une gouttelette d'aérosol	11
1.2 Notions de mouillage	21
1.3 Taux d'évaporation d'une gouttelette reposant sur un substrat	23
2 Phénoménologie de gouttelettes mouillantes en évaporation	33
2.1 Données expérimentales : État zéro de l'analyse	36
2.2 Un premier modèle de gouttelette volatile	39
2.3 Jusqu'où peut-on décrire les expériences ?	46
3 Considérations expérimentales	51
3.1 Guide pratique des expériences	53
3.2 Le cas débattu de l'eau	57
3.3 Retour sur les hypothèses du modèle	60
4 Lignes de contact stationnaires	77
4.1 Pourquoi s'intéresser à l'étalement ?	79
4.2 Réflexions autour de l'extension maximale	85
4.3 Gouttes nourries	93
5 L'attrait des lignes de contact mobiles	99
II Gouttelettes à gradients	103
1 Mise en garde	105
2 Gouttes de mélange binaire	107
2.1 Régimes d'évaporation de gouttelettes de mélange	107
2.2 Discussion sur le "diagramme de phase" d'une goutte de mélange.	111
2.3 Évolution prédite par un modèle qualitatif	115
3 Ouverture	121
ANNEXES	123

ANNEXES	123
A Tableaux complémentaires	124
A.1 Constantes physiques des liquides étudiés	124
A.2 Valeurs calculées du paramètre d'évaporation j_o	125
B Formes autosimilaires	126
B.1 Étalement d'une gouttelette de liquide non-volatile	126
B.2 Rétraction d'une gouttelette de liquide volatil	127
B.3 Vers des exposants qui ne sont pas universels ?	128
C Gravité, un effet statique	129
C.1 Aplatissement de la question	129
C.2 Correction d'un effet statique	130
C.3 Effet de la gravité sur le temps de rétraction	133
D Surface réfracto-réfléchissante	136
E Précision sur le volume déposé lors du dépôt à la seringue	138
Table des figures	141
Liste des tableaux	143
Bibliographie	145

Avant propos

Cette thèse s'inscrit dans la continuité du travail effectué par Christophe Poulard au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée du Collège de France entre les années 2002 et 2005 [Pou05]. Il concerne la dynamique de gouttelettes mouillantes posées sur un substrat et plus spécifiquement, la phase de rétraction induite par l'évaporation du liquide. Cette thèse a abouti à un premier modèle développé en collaboration avec Martine Ben Amar *LPS-ENS* [PGC⁺05]. Bien que simplificateur, ce modèle a le mérite de capter les caractéristiques essentielles d'un phénomène complexe. Il suppose notamment que l'évaporation est contrôlée par la diffusion stationnaire du composé volatil dans la phase vapeur et que le système est isotherme.

Ce modèle est globalement en très bon accord avec l'expérience. Toutefois, son domaine d'applicabilité est restreint et certaines de ses hypothèses sujettes à caution. Il est alors utile de reprendre une discussion rigoureuse du problème afin de mieux en comprendre les spécificités.

L'étude de changements de phase tels l'évaporation ou la condensation est significative pour la communauté scientifique en raison notamment de nombreuses applications industrielles qui leur sont associées. D'une façon générale, on peut citer les travaux de *D. Beysens* [BK86] et *Wayner et al.* [GPWJ03] sur les figures de souffle. En ce qui concerne l'évaporation, le problème pris un nouveau jour à la suite des travaux de *R. Deegan* [DBD⁺97] sur l'évaporation d'une gouttelette de suspension colloïdale ou encore, de *L. Pauchard* [PA03, Pau06] sur des systèmes également complexes. Nous nous intéressons ici à une question apparemment plus simple : celle de l'évaporation d'une gouttelette de liquide pur déposée sur un substrat. Toutefois, il apparaît dans ce système un problème d'hydrodynamique spécifique : celui des lignes de contact mobiles, question encore aujourd'hui d'actualité [Rio05].

L'évaporation est un phénomène qui révèle la dynamique de relaxation d'un système initialement porté en dehors de l'équilibre thermodynamique. En ce sens, sa modélisation n'est pas évidente car elle s'accompagne de phénomènes de transport aussi bien à l'échelle microscopique que macroscopique. Nous verrons qu'il est possible de décrire le système en faisant l'hypothèse que l'équilibre thermodynamique est localement vérifié à l'interface liquide-vapeur et que l'essentiel de la physique qui nous intéresse est contenu dans un processus de transport macroscopique.

Dans un premier temps, nous considérerons un cas idéalement simple : l'évaporation d'une gouttelette d'aérosol. Ensuite, nous détaillerons plus précisément notre système : une gouttelette mouillante s'évaporant sur un substrat et finalement, nous appréhenderons la façon dont on peut modéliser la dynamique de ces gouttelettes. Au long des premiers chapitres, nous aborderons la question des effets thermiques (le système est-il isotherme?), celle du processus de transport pertinent pour décrire l'évaporation (processus de transport à l'échelle microscopique ou à l'échelle macroscopique et forme de ces transports). Tout ceci, afin d'étayer les hypothèses du modèle que nous tâchons de développer. Dans la seconde partie de ce manuscrit, nous aborderons la question de l'évaporation d'une gouttelette de mélange binaire. Cette question a un intérêt propre car c'est une situation que l'on rencontre dans la pratique plus souvent que les liquides purs. De plus, l'étude du comportement des gouttes de mélange apporte des éléments de discussion sur la dynamique du système qui nous intéresse initialement : une gouttelette de liquide pur.

Première partie

Gouttelettes de liquide pur

Chapitre 1

Évaporation de gouttelettes mouillantes : une introduction



Gardar Pálsson

Sommaire

1.1	Évaporation d'une gouttelette d'aérosol	11
1.1.1	Taux d'évaporation d'une gouttelette d'aérosol	12
1.1.2	Retour sur un modèle stationnaire isotherme	15
1.1.3	Discussion sur les processus d'évaporation	19
1.2	Notions de mouillage	21
1.3	Taux d'évaporation d'une gouttelette reposant sur un substrat . . .	23
1.3.1	Modèle stationnaire isotherme	23
1.3.2	Et la température dans tout ça ?	25

1.1 Évaporation d'une gouttelette d'aérosol

L'expérience courante nous indique que l'évaporation est un phénomène endothermique. On pourrait même penser que les effets thermiques sont prédominants dans ce processus comme l'indiquent la baisse de la température après la pluie ou encore, la sagesse populaire qui consiste à passer un coup de serpillière les jours de canicule. Plus scientifiquement, nous connaissons l'utilisation de fluides dits *caléoporteurs* dans les échangeurs thermiques qui consistent en des cycles d'évaporation-condensation. Dans ces cas là, les effets thermiques sont effectivement significatifs car ils résultent de bilans sur des surfaces importantes et des volumes notables. La question est de savoir dans quelle mesure les effets thermiques qui accompagnent ces changements de phase pilotent les dynamiques locales et, ce qui nous concerne ici, le comportement de gouttes individuelles.

Voyons donc comment décrire l'évaporation d'une gouttelette d'aérosol sphérique et immobile dans une atmosphère inerte, le système étant initialement isotherme. Pour faire simple, supposons dans un premier temps que le liquide est toujours en équilibre avec sa vapeur au niveau de l'interface. C'est à ce sujet que *James Clarck Maxwell* a élaboré un modèle d'évaporation stationnaire en 1877 dans un article sur la diffusion¹. Nous allons reprendre son raisonnement, ce qui nous permettra de poser les jalons d'une future discussion notamment en ce qui concerne les phénomènes thermiques. Les résultats serviront également de base de comparaison dans l'analyse de nos expériences, lorsque l'on introduit un substrat dans le problème.

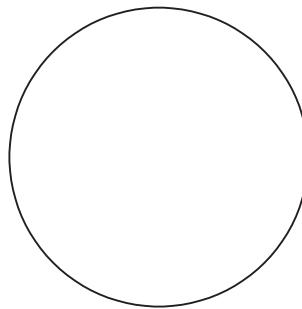


FIG. 1.1 : Une goutte d'aérosol isolée.

¹ cf chapitre intitulé *Theory of the wet-bulb thermometer* de l'article “*Diffusion*”. Encyclopedia Britanica (1877).

1.1.1 Taux d'évaporation d'une gouttelette d'aérosol

Définissons tout d'abord le comportement du système dans l'hypothèse simple d'une évaporation stationnaire isotherme.

Nous supposons que l'équilibre thermodynamique est toujours satisfait à l'interface liquide vapeur. Par suite, l'évaporation est contrôlée par la diffusion du composé volatil dans l'atmosphère. Nous sommes ici dans le cadre d'un modèle à une phase (le liquide n'intervient que comme condition limite) et l'évaporation maintient la pression de saturation *ie* l'équilibre thermodynamique localement près de l'interface. Le processus diffusif est modélisable par la loi de Fick. Si l'on introduit la masse volumique du composé volatil dans la phase gazeuse ρ , le flux de matière sortant, en tout point de l'interface, ϕ_m a pour expression :

$$\phi_m \equiv D_m [\vec{\nabla} \rho]_i \cdot \vec{n} \quad (1.1)$$

où \vec{n} représente la normale à l'interface et par conséquent $[\vec{\nabla} \rho]_i \cdot \vec{n}$ est la mesure du gradient de masse volumique calculé dans la direction normale à l'interface (l'indice i est là pour "à l'interface"). Par ailleurs, D_m est le coefficient de diffusion de masse du composé volatil dans la phase gazeuse. Ce flux est égal à la quantité de matière dm s'évaporant par élément de surface ds et de temps dt :

$$\phi_m \equiv \frac{dm}{dt} / ds$$

Nous cherchons à relier un flux de matière à une variation de volume. Le taux de variation du volume s'écrit :

$$\frac{dV}{dt} \equiv \int j \, ds \quad (1.2)$$

expression dans laquelle on introduit une nouvelle grandeur j , le taux d'évaporation. Plus précisément, j est la variation de volume par unité de surface associée au flux de matière perpendiculaire à l'interface. Il vient :

$$j \equiv \phi_m / \rho_L \quad (1.3)$$

avec $dm = \rho_L \cdot dV$ où ρ_L est la masse volumique du liquide.

L'obtention du taux d'évaporation nécessite de connaître le profil de concentration dans la phase vapeur. Dans le cadre d'un processus de transport diffusif stationnaire, la masse volumique ρ de la vapeur est solution de l'équation :

$$\Delta_{sp} \rho = 0 \quad (1.4)$$

où $\Delta_{sp} = \partial_{rr} + 2/r \cdot \partial_r$ est l'expression du laplacien en coordonnées sphériques (Δ_{sp} pour 'en coordonnées sphériques'). C'est un problème désormais classique des mathématiques de la diffusion qui consiste à chercher le profil de concentration qui vérifie un ensemble de conditions aux limites d'un domaine clos *fermé*. D'une part, l'équilibre thermodynamique étant vérifié très près de l'interface, la masse volumique de la vapeur y est égale à la masse volumique à saturation ρ_{sat} . D'après l'équation des gaz parfaits :

$$\rho_{sat} = M \frac{P_{sat}(T)}{RT} \quad (1.5)$$

avec M la masse molaire du composé volatil. Le système étant supposé isotherme, la température de l'interface est égale à la température ambiante : T_∞ . On note d'autre part que le profil de densité doit se raccorder loin de la goutte à la valeur ρ_∞ , avec par définition :

$$\rho_\infty < \rho_{sat}$$

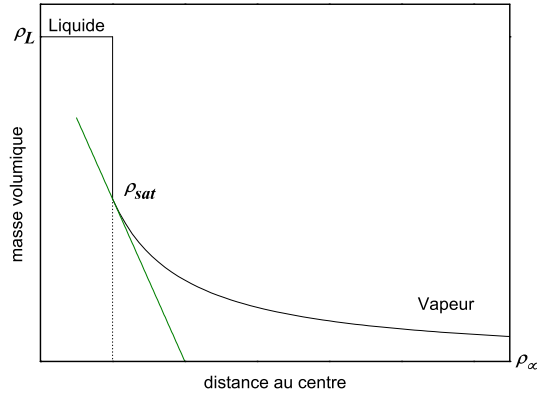


FIG. 1.2 : Schéma représentant le profil de densité. À gauche, la masse volumique est celle du liquide. La marche, représente l'interface et à droite de cette marche se trouve l'atmosphère. Dans la phase gazeuse, le profil de densité résulte d'un processus de diffusion et le taux d'évaporation est donné par le gradient de la masse volumique pris au niveau de l'interface (*ligne verte*).

La vapeur se condenserait dans le cas contraire $\rho_\infty > \rho_{sat}$.

La solution stationnaire ρ vérifiant les conditions limites décrites plus haut

$$\begin{cases} \rho &= \rho_{sat} & \text{à l'interface} \\ \rho &\rightarrow \rho_\infty & \text{à l'infini} \end{cases}$$

s'écrit simplement dans le cas d'une gouttelette de forme sphérique et de rayon R

$$\rho - \rho_\infty = \frac{R}{r} (\rho_{sat} - \rho_\infty) \quad (1.6)$$

où $r \geq R$ est la distance au centre de la goutte. Le taux d'évaporation de la gouttelette est finalement donné par le gradient du profil de densité par la formule :

$$j = \frac{D_m}{\rho_L} \left[\frac{d\rho}{dr} \right]_{r=R}$$

conformément à l'équation 1.3. Nous pouvons faire apparaître dans ces expressions un nouveau paramètre j_o qui décrit la volatilité du liquide à la température considérée. Ce nombre a la dimension d'un coefficient de diffusion et s'écrit de la manière suivante :

$$j_o = D_m \cdot \frac{\rho_{sat} - \rho_\infty}{\rho_L} \quad (1.7)$$

On trouve finalement une expression très simple pour le taux d'évaporation :

$$j = - \frac{j_o}{R}$$

Puis en intégrant le taux d'évaporation sur la surface de la gouttelette, il vient :

$$\Rightarrow \frac{dV}{dt} = -4\pi j_o R \quad (1.8)$$

En choisissant les valeurs typiques de l'eau : $D_m \sim 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (ou $D_m = 0.1 \text{ cm}^2/\text{s}$) et $\rho_{sat}/\rho_L \sim 10^{-5}$ (pour une pression partielle de $P_{sat} \sim 1000 \text{ Pa}$), on trouve que le paramètre d'évaporation j_o est de l'ordre de $j_o \sim 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (ou encore $j_o \sim 10^{-4} \text{ mm}^2/\text{s}$).

Il faut noter à ce stade une propriété tout à fait particulière du processus d'évaporation dans une atmosphère raisonnablement dense. Le taux de variation de volume d'une gouttelette d'aérosol s'évaporant dans un régime diffusif est proportionnel à son rayon et non pas à sa surface comme ce serait le cas dans le vide. Pour une gouttelette sphérique, le volume s'écrit $V = 4\pi/3 \cdot R^3$. L'équation 1.8 possède une solution simple qui constitue le résultat essentiel du modèle d'évaporation stationnaire isotherme proposé par *Maxwell* :

$$R(t) = \sqrt{2j_o(t_o - t)}$$

où t_o est le temps où le rayon s'annule. Ainsi, le rayon suit une loi de puissance en fonction de l'intervalle de temps avant disparition de la goutte $\tau \equiv t_o - t$, loi caractérisée par un exposant $1/2$ ce qui est caractéristique des processus diffusifs. On trouve parfois dans la littérature, ce résultat sous le nom de la ' $D^2 \text{ law}$ ' car la surface de la gouttelette décroît linéairement avec le temps (ici, D est le diamètre de la goutte) cf FIG.1.3 .

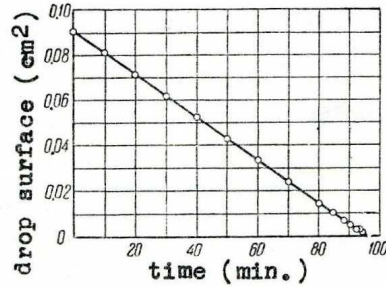


Fig.1. Evaporation of drops of water placed on the pan of a microbalance (Whytlaw-Gray).

FIG. 1.3: Illustration de la $D^2 \text{ law}$: la surface — et non le volume — de la gouttelette décroît linéairement avec le temps. Goutte de rayon initial $R_o = 0.85 \text{ mm}$ dans un état superhydrophobe (elle peut être considérée comme sphérique). tiré de [Fuc59].

En introduisant $R_o \equiv R(\tau = \tau_o)$ avec τ_o le temps que met la gouttelette à s'évaporer, on trouve qu'une gouttelette de rayon initial R_o s'évapore en un temps :

$$\tau_o = \frac{R_o^2}{2j_o} \quad (1.9)$$

Pour la valeur de j_o citée plus haut, une goutte d'aérosol de volume initial $V_o = 1 \text{ }\mu\text{L}$ ie $R_o = 0.6 \text{ mm}$ s'évapore en un temps $\tau_o = 1800 \text{ sec}$ soit, une demi heure.

MOTS CLEFS : AÉROSOLS ; DIFFUSION ; $D^2 \text{ LAW}$;

1.1.2 Retour sur un modèle stationnaire isotherme

Considérons maintenant les effets thermiques associés au processus d'évaporation. Oublions un instant que le volume de la gouttelette change et imaginons une situation *stationnaire* du pur point de vue du bilan thermique. L'évaporation étant endothermique, la température de la gouttelette diminue. Cette question a été soulevée très tôt dans le domaine de la physique des aérosols et on peut en trouver une analyse détaillée dans le traité de *Fuchs* [Fuc59]. Cette analyse est reprise ci-dessous.

Première approche

L'évaporation du liquide nécessite l'apport de chaleur. L'atmosphère fournit cet apport de chaleur à la goutte et refroidit à proximité de la gouttelette. Dans ce calcul, la température de la goutte est supposée homogène, la conductivité du liquide étant bien supérieure à celle du gaz. Pour une situation stationnaire, le champ de température dans l'atmosphère est solution de l'équation :

$$\Delta_{sp} T = 0$$

dont la solution dans la phase vapeur est de la même forme que le profil stationnaire de concentration :

$$T - T_\infty = \frac{R}{r}(T_i - T_\infty)$$

Cette fois, la température de l'interface T_i est inconnue mais, elle est déterminée par le taux d'évaporation c'est à dire par la quantité de matière évaporée. En effet, la quantité de chaleur fournie à la goutte par l'atmosphère s'écrit d'une part :

$$dQ = 4\pi R \cdot \chi(T_i - T_\infty) \cdot dt \quad (1.10)$$

où χ est la conductivité thermique de l'air. D'autre part, la chaleur latente associée à la vaporisation d'un élément de masse dm s'écrit d'après 1.8 :

$$dQ = 4\pi R \cdot L_v j_o \rho_L \cdot dt \quad (1.11)$$

En égalisant donc le flux de chaleur provenant du thermostat et la chaleur latente consommée lors de l'évaporation (Eq.1.10 & Eq.1.11), on trouve une première expression ΔT^* pour la baisse de température indépendant de la taille de la goutte R :

$$\Delta T^* = \frac{L_v j_o \rho_L}{\chi} \quad (1.12)$$

Si l'on prend les valeurs correspondant à peu près au cas de l'eau s'évaporant dans l'atmosphère, $j_o \sim 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (ou $j_o \sim 10^{-4} \text{ mm}^2/\text{s}$) et $L_v \sim 2.5 \cdot 10^6 \text{ J/kg}$ à température ambiante et la valeur connue par ailleurs de la conductivité thermique de l'air $\chi = 0.02 \text{ W/m/K}$, on trouve une baisse de température de 10°C à 30°C suivant l'humidité relative du milieu (la plus importante baisse de température ayant lieu pour une atmosphère sèche $\rho_\infty = 0$). Cela voudrait dire que les gouttelettes d'aérosol isolées gèleraient pour de faibles humidités relatives ce qui est gênant conceptuellement. Cette variation de température est trop importante pour ne pas considérer que les propriétés thermodynamiques du système ont alors varié. Voyons donc comment tenir compte de cela dans une approche affinée.

Approche affinée

Si la température de l'interface diminue, la pression de saturation et par conséquent, le taux d'évaporation diminuent également. Ceci a pour effet de limiter l'effet du refroidissement. Si dans un même temps, le processus de transport n'est pas altéré par la baisse de température, l'expression du paramètre d'évaporation j_o utilisée dans l'équation 1.12 doit être reconsidérée. Si on se réfère à sa définition (Eq.1.7), il faut maintenant considérer que le paramètre d'évaporation s'écrit :

$$j_o(T_i) = j_o(T_\infty) \cdot \frac{\rho_{sat}(T_i) - \rho_\infty}{\rho_{sat}(T_\infty) - \rho_\infty}$$

Une plus juste estimation $\Delta T = T_\infty - T_i$ de la baisse de température peut être exprimée en fonction de la première estimation crue ΔT^* dans laquelle on a remplacé j_o par $j_o(T_\infty)$. ΔT^* est maintenant une constante du problème :

$$\Delta T = \frac{L_v j_o(T_i) \rho_L}{\chi} = \Delta T^* \cdot \frac{\rho_{sat}(T_i) - \rho_\infty}{\rho_{sat}(T_\infty) - \rho_\infty} \quad (1.13)$$

ou encore pour simplifier les écritures :

$$\frac{\Delta T}{\Delta T^*} = \delta \cdot \frac{1 - \lambda/\delta}{1 - \lambda}$$

expression dans laquelle nous avons introduit deux nouvelles grandeurs : le degré d'insaturation à l'infini $\lambda \equiv \rho_\infty/\rho_{sat}(T_\infty)$ qui est un paramètre de contrôle de l'évaporation et $\delta \equiv \rho_{sat}(T_i)/\rho_{sat}(T_\infty)$ qui décrit la diminution de l'évaporation avec la chute de température.

Estimons donc δ , λ étant donné par l'expérience. Compte tenu du fait que le gaz est parfait, nous cherchons à estimer la chute de la pression de saturation (d'après Eq.1.5 : $P_{sat} \propto \rho_{sat}$). En utilisant la relation de *Clapeyron* :

$$\frac{dP_{sat}}{dT} = \frac{L_v M}{T(v_G - v_L)}$$

où $v_L = M/\rho_L$ et $v_G = M/\rho$ sont les volumes molaires de la phase liquide et gazeuse respectivement ($v_L \ll v_G$). En supposant que la chaleur latente est constante, il vient une fois la relation de *Clapeyron* intégrée, l'expression de δ :

$$\frac{P_{sat}(T_i)}{P_{sat}(T_\infty)} = \exp\left[-\frac{L_v M}{RT_\infty} \frac{\Delta T}{T_i}\right] \simeq \exp\left[-\frac{L_v M}{RT_\infty} \frac{\Delta T}{T_\infty}\right] \quad \text{si} \quad T_i \simeq T_\infty$$

Pour aller au plus simple, nous traiterons ici, le cas de l'évaporation dans une atmosphère sèche ($\lambda = 0$), les solutions étant facilement généralisables au cas d'une atmosphère humide ($\lambda \neq 0$). Dans le cas d'une atmosphère sèche ($\lambda = 0$), on trouve que le refroidissement de l'interface est donné par l'équation :

$$\frac{\Delta T}{\Delta T^*} \simeq \exp\left[-\left(\frac{L_v M}{RT_\infty} \frac{\Delta T^*}{T_\infty}\right) \frac{\Delta T}{\Delta T^*}\right] \quad (1.14)$$

dont la solution est connue². La baisse de la température et du taux d'évaporation sont représentées en fonction de l'humidité relative de l'air par la courbe I de la figure 1.4 (la courbe II correspondant au mode de transfert radiatif de chaleur³, processus que nous ne discutons pas ici).

² Ce sont les fonctions W de Lambert. $W(b)/b$ est solution de l'équation : $x = e^{-bx}$. Dans le cas de l'eau, $b \simeq 1.6$. Ce résultat est relativement indépendant du liquide considéré, en effet si la chaleur latente L_v de l'eau

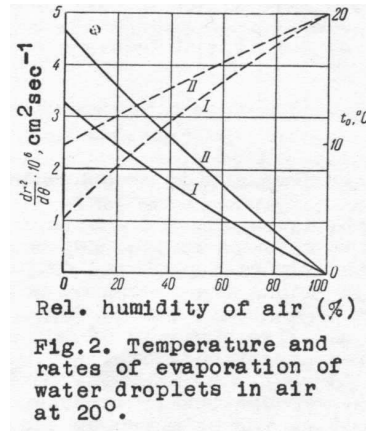


FIG. 1.4: Chute de la température et taux d'évaporation en fonction de l'humidité relative du milieu pour une goutte d'aérosol isolée. La figure comporte deux axes. À gauche (traits pleins), $dr^2/d\theta$ correspond à dR^2/dt dans nos notations. Ce terme est proportionnel à notre j_o en $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. À droite (traits pointillés), t_o est la baisse de température ΔT dans nos notations. La courbe I correspond à une goutte d'aérosol isolée et un transfert de chaleur diffusif, la courbe II à un transfert radiatif. *tiré de [Fuc59].*

Notre démarche revient à employer le modèle de *Rankine* qui est le modèle le plus simple de la pression de saturation, il est applicable pour de faibles variations de température. Dans le cas général, le degré d'insaturation λ n'est pas nul mais, il existe⁴ une solution analytique à l'équation 1.13. En prenant $\Delta T^*/T_\infty \sim 1/10$, conformément à l'estimation précédente, on trouve une estimation plus réaliste de la chute de température à l'interface :

$$\frac{\Delta T}{\Delta T^*} \simeq 0.3 \quad \text{pour } \lambda = 0.5$$

$$\frac{\Delta T}{\Delta T^*} \simeq 0.5 \quad \text{pour } \lambda = 0.$$

Finalement, dans une situation stationnaire du point de vue des échanges de chaleur, et en ignorant la variation de rayon de la goutte, l'évaporation provoquerait une chute de température $T_\infty - T_i$ d'environ $\sim 8^\circ\text{C}$ dans une atmosphère humide ($\lambda = 0.5$) et $\sim 15^\circ\text{C}$ ($\lambda = 0$) dans une atmosphère sèche. L'approximation d'un système isotherme $T_i \sim T_\infty$ n'est donc pas justifiée *a posteriori*.

Ward et al. ont également étudié l'évaporation d'une gouttelette d'eau sphérique suspendue à un thermocouple dans sa propre vapeur [MGW02]. Ils contrôlent très précisément le degré d'insaturation λ . À une température $T_\infty = 25^\circ\text{C}$ et pour une pression de vapeur $P_v = 2880 \text{ Pa}$ ie

est forte, sa molaire M est faible, ainsi b reste à peu près constant.

³ Dans son article sur la diffusion [Max77], *J. C. Maxwell* élabore son modèle d'évaporation dans le but de prédire ce qu'on appelle la *température humide* de l'atmosphère. Les thermomètres à bulbe humide comparent la température indiquée par un thermomètre de référence à celle, donnée par un thermomètre enrobé dans une ouate imprégnée d'eau. L'évaporation de l'eau qui est une fonction de l'humidité relative refroidit le second thermomètre. Dans son article, le transport de la matière est diffusif mais par contre, le transfert de chaleur est radiatif ie il est proportionnel à la surface du bulbe, ce qui explique l'existence d'une deuxième courbe sur la figure 1.4. Le transfert radiatif est prédominant pour les systèmes de grande taille.

⁴ La solution de (1.13) dans le cas général $\lambda \neq 0$ s'écrit $W\left(\frac{be^{\frac{\lambda b}{1-\lambda}}}{1-\lambda}\right)/b - \frac{\lambda}{\lambda-1}$, qui donne bien $W(b)/b$ si $\lambda = 0$

$\lambda = 0.8$, ils observent que la température de la vapeur près de l'interface a diminué de $2.5^\circ C$ dans la vapeur et de $3.5^\circ C$ dans le liquide. C'est un peu moins que ce que l'on vient de calculer. Afin de comprendre cette différence, il faut souligner qu'ils se placent très près de la saturation et que par ailleurs le libre parcours moyen des molécules dans la phase gazeuse, uniquement constituée de molécules d'eau, est plus grand. Ces deux effets se compensent du point de vue de la chute de température et, dans leur condition d'évaporation, on trouve pour $\lambda = 0.8$: $\Delta T \simeq 4^\circ C$. Sans vouloir expliquer leur expérience, on voit que notre approche simple donne des résultats cohérents.

Le système n'est pas donc pas globalement isotherme. Néanmoins, il faut remarquer que, dans la situation stationnaire (goutte de volume constant), la diminution de température ne dépend pas de la taille de la goutte. Une fois la gouttelette thermalisée, le paramètre d'évaporation j_o est donc bien une constante qui peut être déterminée à partir des propriétés du liquide et de sa vapeur à la température ambiante T_∞ (même si elle est estimée avec plus ou moins de bonheur dans notre cas). Les temps caractéristiques pour atteindre la solution stationnaire du point de vue thermique sont courts devant le temps caractéristique de la dynamique. Pour s'en convaincre, il suffit de comparer $D_{th} \sim 1-10 \text{ mm}^2/s$ à $j_o \sim 10^{-4} \text{ mm}^2/s$ cf EQ.1.9. Cela indique que le profil stationnaire de température est atteint très rapidement et que le refroidissement n'a qu'une influence très relative sur les lois de puissance observées durant l'évaporation de goutte d'aérosol qui peuvent donc être approximativement décrites à l'aide d'un modèle isotherme dont les paramètres devront toutefois être discutés.

Conclusion sur le refroidissement des gouttelettes d'aérosol

Les effets thermiques sont dangereusement grands dans les aérosols. Toutefois, il y a des effets de compensation ce qui font que la loi D^2 marche avec des paramètres qui ne sont pas triviaux cf FIG.1.5. Au contraire, lorsque les gouttes sont posées sur un substrat, on s'attend à ce que celui-ci, généralement de conductivité thermique bien supérieure à celle de l'air, joue un rôle d'autant plus important que les films de liquide seront minces (petits angles de contact). Nous reviendrons sur cette question à la fin de ce chapitre. L'intuition laisse penser qu'il peut toutefois y avoir de petits problèmes locaux et la question du profil de température près de l'interface reste ouverte.

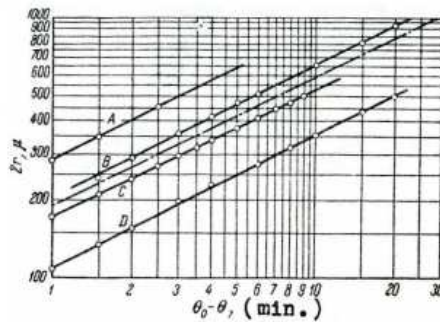


Fig.3. Evaporation of suspended water droplets (Houghton). $(\theta_o - \theta)$ is plotted along the abscissa (θ_o is the time in minutes for complete evaporation of the droplet) and $2r$ along the ordinate, both on a logarithmic scale. Temp., and relative humidity of the air during experiments: A $21.7^\circ, 0\%$; B $20.3^\circ, 42\%$; C $19.6^\circ, 53\%$; D $20.8^\circ, 88.6\%$. Theoretically the slope should be $1/2$ as shown by the broken line.

FIG. 1.5 : Loi de puissance observée pour le diamètre ($2r$ en μm) d'une gouttelette suspendue en fonction de l'intervalle de temps avant disparition ($\theta_o - \theta$ en minutes). Les courbes se décalent en fonction de la température et de l'humidité relative mais, la loi en puissance $1/2$ est observée dans chaque cas. tiré de [Fuc59].

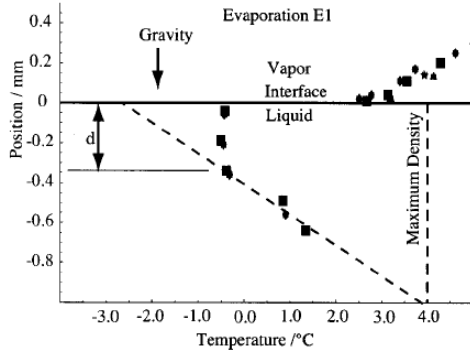


FIG. 3. Temperature measured near the interface on the vertical center line of the chamber during evaporation experiment E1. The experimental conditions are listed in Table I. Note the interfacial liquid temperature is below 4 °C, a temperature discontinuity was present at the interface in which the interfacial vapor temperature was greater than that in the liquid, immediately below the interface the temperature in the liquid phase was spatially uniform, and deeper in the liquid the temperature profile had a constant gradient.

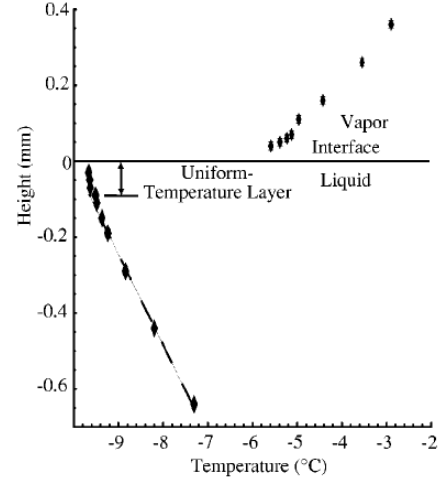


FIG. 4. Measured temperature profile on the center line in the liquid and vapor-phases when water was evaporating with an average flux of 3.378 ± 0.031 g/m² s. The vapor-phase pressure was approximately 300 Pa.

FIG. 1.6 : Profil de température stationnaire mesuré à proximité de l'interface liquide-vapeur en cours d'évaporation stationnaire. **droite** Température du thermostat : $T_{\infty} = 25^{\circ}\text{C}$; $P_v = 600$ Pa, **gauche** $T_{\infty} = 25^{\circ}\text{C}$; $P_v = 300$ Pa. La chute de température de l'interface est très marquée ($T_i < 4^{\circ}\text{C}$) parce que la dépression de l'enceinte est importante. D'après Ward *et al.* **droite** [WS01] ; **gauche** [WD04] ;

1.1.3 Discussion sur les processus d'évaporation

Processus thermique ou processus diffusif ?

Nous venons de voir qu'une gouttelette en évaporation n'est pas un système isotherme. D'autre part, nous avons fait l'hypothèse que l'équilibre thermodynamique est respecté localement près l'interface durant le processus d'évaporation. L'interface est thermalisée avec l'atmosphère et il n'existe donc pas de discontinuité de température. Ceci n'est pas nécessairement vrai et dans certains cas, il arrive même que cet écart à l'équilibre gouverne l'évaporation.

En effet, à l'aide d'un montage expérimental très contrôlé, Ward *et al.* [WS01, WD04] ont mis en évidence une discontinuité de température à proximité de l'interface eau-vapeur en cours d'évaporation stationnaire. Ceci indique que l'interface est hors-équilibre. Les mesures sont effectuées à l'aide d'un thermocouple de faible dimension de sorte à ne pas perturber le système, et de grandes précautions sont prises afin d'assurer un régime d'évaporation stationnaire : dans cette expérience, le liquide est déposé dans une rigole et il est constamment nourri afin de compenser les pertes de volume provoquées par l'évaporation. L'évaporation du liquide se produit en présence de sa propre vapeur — absence d'atmosphère — dans une enceinte thermalisée portée à des pressions de l'ordre de $P_v \sim 500$ Pa pour l'eau, pression légèrement inférieure à sa pression de saturation. Ils observent que le refroidissement de l'interface et la discontinuité de température sont d'autant plus importants que la dépression est marquée cf FIG.1.6 .

Cette expérience est apparemment en contradiction avec l'hypothèse d'un équilibre thermodynamique localement achevé près de l'interface. Toutefois, dans cette expérience, les auteurs provoquent une évaporation intense en appliquant une forte dépression sur le système. Alors,

la température chute de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ et l'écart de température de part et d'autre de l'interface est de $2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Si l'on revient aux baisses de température que l'on a calculées à la section précédente, on se trouve finalement conforté dans l'idée que l'interface est effectivement à l'équilibre avec la vapeur saturée dans le cas que nous rencontrons effectivement.

Conclusion sur l'évaporation des gouttelettes d'aérosol

L'évaporation d'une gouttelette d'aérosol immobile dans une atmosphère inerte est un processus diffusif. Les phénomènes thermiques associés à l'évaporation sont importants (chute de température de plusieurs degrés) mais, ce ne sont pas eux qui pilotent le processus : l'hypothèse d'un équilibre thermodynamique local près de l'interface est justifiée tant que l'on ne se place pas dans des situations extrêmes où des contraintes extérieures provoquent une évaporation intense. En revanche, dans le cas d'un système qui relaxe de lui-même, les choses semblent effectivement se passer bien plus calmement.

En fondant cette présentation sur l'analyse de *J. C. Maxwell* [Max77] qui a été reprise ensuite par *Fuchs* [Fuc59], nous avons présenté un modèle simple de l'évaporation d'une gouttelette isolée en faisant l'hypothèse d'un processus stationnaire. En revanche, nous n'avons pas discuté le régime transitoire au cours duquel s'établit le profil stationnaire de densité dans la vapeur. C'est une question épineuse puisqu'une quantité de matière infinie s'est évaporée lorsque le profil stationnaire de densité est atteint⁵. Toutefois, la forme du profil de densité est très proche de la solution stationnaire après un temps $\tau_{diff} \sim L^2/D_m$. En choisissant des valeurs typiques proches de celles de l'eau, $D_m \sim 10^{-5}\text{ m}^2/\text{s}$ et une distance caractéristique de l'ordre de la taille d'une gouttelette $R_o \sim 1\text{ mm}$, ce temps $\tau_{diff} \sim 0.1\text{ sec}$ est très court devant le temps de vie d'une gouttelette de rayon initial que l'on a calculé précédemment ($\tau_o = 1800\text{ sec}$ pour $R_o = 1\text{ mm}$). La question du régime transitoire n'est pas vraiment pertinente dans le cas des aérosols. On notera cependant que ce temps caractéristique croît comme le carré de l'échelle caractéristique du système. Pour les gouttes reposant sur un substrat, nous verrons que la question de la stationnarité se pose aux temps très courts, juste après le dépôt mais, que cette hypothèse est acceptable par la suite.

Une remarque qui nous suivra tout au long de ce manuscrit est de souligner la très grande simplicité des lois obtenues (ici, la fameuse $D^2\text{ law}$). Un raisonnement très simpliste permet de décrire correctement la physique des phénomènes, même si une analyse plus fine que le problème est, dans le détail, bien plus complexe.

Comme généralement, pour des questions associées à des processus de diffusion, les solutions obtenues dépendent de la géométrie, il va nous falloir reprendre l'analyse que nous venons de présenter dans le cas d'une gouttelette sur un substrat mais avant ceci, introduisons quelques notions de mouillage.

ÉVAPORATION CONTRÔLÉE PAR LA DIFFUSION DU COMPOSÉ VOLATIL DANS L'ATMOSPHÈRE

⁵ comme $\rho \propto 1/r$ alors $\iiint \rho dv = \infty$

1.2 Notions de mouillage

Paramètre d'étalement initial

On constate qu'il se crée une interface quand deux phases non-miscibles sont mises en contact (pensons à l'huile et l'eau par exemple). Le mélange de ces deux phases étant donc défavorable énergétiquement, cela a un coût d'apporter des molécules de chaque phase au niveau de l'interface auquel on associe une énergie interfaciale. On introduit la notion d'énergie libre de surface F , telle que :

$$F = \gamma A$$

où A est l'aire de l'interface et γ la tension interfaciale. La valeur de γ est donnée par la nature des interactions intermoléculaires dans les deux phases et c'est une constante pour un système macroscopique. Dans le cas d'un liquide en présence d'une phase diluée (l'atmosphère), on parlera plutôt de *tension superficielle*.

Dans les problèmes de mouillage, on considère trois interfaces délimitant les trois milieux en présence : un substrat (solide ou liquide), un liquide et un gaz (l'atmosphère par exemple). Nous associons à ces interfaces trois énergies libres : γ_{SG} pour l'interface *substrat-gaz*, γ_{SL} pour l'interface *substrat-liquide* et γ_{LG} pour l'interface *liquide-gaz*.

Pour prédire si un liquide mouille un substrat, il est possible d'avancer un argument sous forme de bilan énergétique. Pour cela, il s'agit de comparer l'énergie libre par unité de surface d'un substrat mouillé à celle du substrat initialement sec. La variation d'énergie entre un substrat recouvert d'un film épais et le substrat initialement sec s'écrit par unité de surface :

$$\Delta F/A = (\gamma_{SL} + \gamma_{LG}) - \gamma_{SG}$$

Cette dernière expression fait apparaître le *paramètre d'étalement initial* S_o

$$S_o = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG})$$

qui résulte donc du bilan énergétique sur les énergies interfaciales. On emploie ici l'expression *initial* car cette approche n'est valable qu'aux temps courts *ie* tant que les phases ne sont pas encore mutuellement saturées. Alors, le substrat qui n'est pas en contact direct avec le liquide est sec. C'est le signe du paramètre d'étalement initial qui indique s'il est favorable énergétiquement à une goutte de s'étaler sur un substrat. On distingue deux cas :

le *mouillage total* ($S_o > 0$) pour lequel la situation où un film de liquide recouvre le substrat est énergétiquement favorable (par conséquent l'étalement d'une gouttelette l'est également)

le *mouillage partiel* ($S_o < 0$) pour lequel cette situation est défavorable.

Situations d'équilibre

Dans la géométrie d'une gouttelette reposant sur un substrat, les trois interfaces se rencontrent en lieu que l'on appelle *ligne triple*. En situation de mouillage partiel, aux temps longs *ie* lorsque l'équilibre chimique est atteint, l'angle macroscopique que forme la gouttelette avec le substrat prend une valeur donnée par la relation de *Young* [dG85, dGBWQ02] :

$$S = \gamma_{LG} (\cos \theta_{eq} - 1)$$

Contrairement à ce que nous présentions précédemment, on se réfère ici à l'équilibre thermodynamique. Cela signifie donc que les phases sont mutuellement saturées. Notamment S , est le

paramètre d'étalement à l'équilibre dans lequel le terme γ_{SG} doit être considéré comme étant l'énergie interfaciale du substrat en contact avec l'atmosphère saturée en liquide. En pratique, le paramètre d'étalement diffère peu du paramètre d'étalement initial lorsque le système est en situation de mouillage partiel $S \simeq S_o$. À la saturation, l'interface *substrat-vapeur saturée* présente une fine couche d'épaisseur moléculaire (voire sub-moléculaire) adsorbée au substrat et les énergies interfaciales sont peu changées : le mouillage du substrat par le liquide est en effet partiel en présence d'une atmosphère saturée en la vapeur du liquide. En revanche, lorsqu'un liquide mouille totalement un substrat, il est favorable au système d'intercaler un film de liquide entre le substrat et la vapeur. Par conséquent, si l'on met les trois phases en contact : le substrat S et la vapeur saturée $G + L$, le système évoluera systématiquement vers cette situation d'équilibre. En ces circonstances, l'énergie interfaciale γ_{SG+L} (*en présence de L*) n'est pas définie puisque l'interface *substrat-vapeur saturée* consiste en fait en un film épais. En ce sens le paramètre d'étalement est nul en situation de mouillage total.

Étalement spontané

Lorsque l'on dépose une goutte de liquide en situation de mouillage total sur un substrat, on observe qu'elle s'étale spontanément car il s'agit là d'un processus de relaxation vers l'équilibre. Les mécanismes de relaxation vers l'équilibre chimique étant lents comparés à la dynamique d'étalement, *Pierre-Gilles de Gennes* propose de considérer que la dynamique est déterminée par la valeur du paramètre d'étalement initial [dG85]. Il est positif et il le reste. Dans une situation stationnaire l'énergie gagnée par le système est alors dissipée dans le bord de goutte car le film est à cet endroit moins épais et les contraintes visqueuses importantes. Cela correspond à ce que *de Gennes* appelle le mouillage sec : la vapeur du liquide est absente de l'atmosphère *ie* on néglige le transport par la phase vapeur et le transport s'opère par la phase liquide.

Distinguer plusieurs échelles dans le système permet de traiter le problème par morceaux. L'échelle microscopique relève du détail des interactions du liquide avec le substrat et c'est une échelle intermédiaire ou *mésoscopique* qui pilote la dynamique, le système ayant par ailleurs relaxé à l'échelle macroscopique vers l'équilibre. Il s'agit ici de l'équilibre mécanique : la goutte est globalement à l'équilibre hydrostatique et, lorsque la goutte est petite, elle prend la forme d'une calotte sphérique. Dans une situation stationnaire, l'angle de contact θ est déterminé par l'égalité entre la puissance dissipée par unité de ligne de contact et la puissance fournie, proportionnelle à la vitesse de la ligne de contact V_{LdC} . Cette argument de stationnarité permet de trouver une relation entre la vitesse de la ligne de contact et l'angle de contact, on trouve⁶ [dG85, GHP01] :

$$\theta^3 = \frac{6\eta}{\gamma} V_{LdC} \ln \Xi$$

où $\ln \Xi$ est un terme qui provient de la régularisation des contraintes visqueuses. Cette loi a été vérifiée pour la première fois par *Tanner* [Tan79]. À l'aide d'un argument macroscopique de conservation du volume lié à la calotte on trouve une loi de puissance pour l'étalement spontané d'une gouttelette en situation de mouillage total :

$$R^{10} = \frac{5}{3} \frac{\gamma}{\eta \ln \Xi} \left(\frac{4V}{\pi} \right)^3 \cdot t$$

⁶ Le calcul hydrodynamique complet donne un autre préfacteur numérique : 9 au lieu de 6 [Cox-Voinov]

1.3 Taux d'évaporation d'une gouttelette reposant sur un substrat : un effet de la géométrie

Nous revenons maintenant à la question du taux d'évaporation en présence d'un substrat tout en conservant une approche stationnaire. Nous allons montrer que l'introduction du substrat change significativement la forme du taux d'évaporation mais, que les processus ne s'en trouvent pas altérés. Nous reprendrons notamment la question de la thermique et nous verrons que le substrat joue un rôle essentiel sur ce point.

1.3.1 Modèle stationnaire isotherme

L'évaporation étant un processus contrôlé par la diffusion du composé volatil dans l'atmosphère, le taux d'évaporation dépend de la géométrie du problème. Celui-ci se complique sensiblement lorsqu'il s'agit d'une gouttelette reposant sur un substrat en raison de la disparition de la symétrie sphérique. En 1822, Sreznevsky démontra⁷ que si la goutte conserve la forme d'une portion de sphère formant un angle θ *constant* avec le substrat, le taux de variation du volume reste proportionnel au rayon. Cela peut se retrouver à l'aide d'une analyse dimensionnelle simple. En effet, la variation de volume est donnée par l'intégrale du taux d'évaporation j sur la surface de la gouttelette ou encore :

$$\frac{dV}{dt} = -\langle j \rangle S$$

avec $\langle j \rangle$ le taux d'évaporation moyen sur la surface de la gouttelette. Par ailleurs, dans la limite d'un régime d'évaporation diffusif, j est donné par le gradient de concentration pris à l'interface $j \propto \vec{\nabla} \rho|_i \cdot \vec{n}$. Ainsi, si l'on cherche à adimensionner le taux d'évaporation, pour une gouttelette d'angle donné reposant sur un substrat infini, la seule longueur caractéristique pertinente⁸ est le rayon de l'aire mouillée par la gouttelette R . Il vient donc que

$$\langle j \rangle \propto \frac{\rho_{sat}}{R} \cdot \langle \phi(\theta) \rangle \quad (1.15)$$

avec $\phi(\theta) \propto \tilde{\nabla} \tilde{\rho}|_i$ la solution explicite du taux d'évaporation qui dépend de la courbure de l'interface *ie* de l'angle de contact. Nous reviendrons sur une forme explicite par la suite. Du fait que ϕ ne dépend pas des dimensions latérales du système mais uniquement de la géométrie, il apparaît que nécessairement :

$$\frac{dV}{dt} \propto -R$$

Comme dans le cas des aérosols, le taux d'évaporation moyen est inversement proportionnel à l'extension caractéristique de la gouttelette $j \propto 1/R$.

⁷ ZH.R.Ph.Kh.O. 14 420, 483 (1882)

⁸ Cette longueur est équivalente au rayon de courbure puisque θ est constant.



FIG. 1.7 : Une goutte seule, reposant sur un substrat.

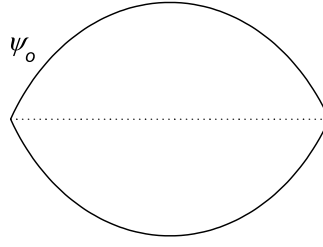


FIG. 1.8 : Lentille biconvexe

Pour une gouttelette en forme de calotte sphérique, la connaissance de l'interface n'est entièrement spécifiée que par l'adjonction du paramètre θ à la valeur du rayon R . On s'attend donc à ce que le taux d'évaporation soit de la forme : $j \equiv j(R, \theta)$. Une forme générale du taux d'évaporation en présence d'un substrat ne sera proposée que très récemment dans le cadre des expériences de *Deegan et al.* [DBD⁺00].

L'analyse des auteurs repose sur la remarque suivante : lorsque l'évaporation est stationnaire, l'équation de la diffusion dans la phase vapeur est analogue à l'équation de *Poisson*, $\Delta\psi = 0$ où ψ le potentiel électrique s'apparente à la densité ρ de la vapeur. Dans ce cas particulier, l'analogie électrostatique à employer est la suivante : le taux d'évaporation est analogue au champ électrique normal à la surface d'une lentille conductrice portée à un potentiel constant *cf* TAB.1.1. Comme le flux de matière à travers le substrat est nul, on considère le cas d'une lentille biconvexe qui, pour des raisons de symétrie, assure que le champ électrique normal au plan équatorial de la lentille est nul (c'est le lieu où se trouverait le substrat).

La formule générale du taux d'évaporation présentée dans [DBD⁺00] est très compliqué. Par contre, il en existe une approximation à proximité du coin [Jac62] :

$$j \sim (R - r)^{-\lambda} \quad (1.16)$$

où $\lambda = (\pi - 2\theta)/(2\pi - 2\theta)$ avec ici θ le demi-angle du coin. On retrouve bien ici la dépendance du taux d'évaporation avec l'angle θ .

Il convient à ce stade de faire un ensemble de remarques qualitatives. Le taux d'évaporation n'est pas constant (il dépend de r , la distance à l'axe de la goutte) et de plus, il diverge à la ligne de contact, quand $r = R$. La divergence du taux d'évaporation s'interprète facilement par un effet de pointe grâce à l'analogie électrostatique. Plus physiquement, l'évaporation étant un

potentiel constant déterminé		équilibre thermodynamique ρ_{sat}
ψ_o	\Leftrightarrow	ρ_{sat}
ψ_∞	\Leftrightarrow	ρ_∞
champ électrique à l'interface		taux d'évaporation
$E \propto [\vec{\nabla}\psi]_i \cdot \vec{n}$	\Leftrightarrow	$j \propto [\vec{\nabla}\rho]_i \cdot \vec{n}$
Charge totale		variation de volume
Q	\Leftrightarrow	dV/dt

TAB. 1.1 : Analogie électrostatique

bilan des molécules qui quittent l'interface sur celles qui y reviennent, on conçoit bien que la probabilité qu'une molécule a de s'échapper définitivement est plus importante au bord ce qui a pour effet de faire augmenter le taux d'évaporation à proximité de la ligne de contact. Par ailleurs, cette formule générale du taux d'évaporation près de la ligne de contact contient le cas des aérosols comme le cas limite où l'interface liquide forme un angle de $\pi/2$ avec le substrat au niveau de la ligne de contact. C'est normal puisque l'on fait ainsi disparaître la pointe.

Lorsque le coin s'affine *ie* l'angle de contact diminue, dans le traitement macroscopique du taux d'évaporation, l'analogie électrostatique prend la forme simple d'un disque plat conducteur à potentiel constant. Ce problème est plus simple et a été résolu⁹ par *Weber* en 1873. On trouve dans certains ouvrages spécialisés [Cra75], la solution au problème du disque de Weber qui, transposé à notre situation, possède l'expression suivante :

$$j = \frac{j_o}{\sqrt{R^2 - r^2}} \quad \text{avec} \quad j_o = \frac{2}{\pi} \cdot \left(\frac{\rho_{sat}}{\rho_L} D_m \right) \quad (1.17)$$

Cette expression de j_o est équivalente à celle que l'on obtient dans le cas d'une gouttelette d'aérosol à un facteur $2/\pi$ près, préfacteur numérique rendant compte de la géométrie.

On remarque tout de suite que, si le taux d'évaporation diverge à la ligne de contact, le taux de variation de volume reste fini. En intégrant 1.17 sur la surface du disque, il vient¹⁰ :

$$\frac{dV}{dt} = -2\pi j_o R \quad (1.18)$$

Si l'on reprend les mêmes grandeurs physiques que précédemment, le temps de vie d'une gouttelette ayant un volume initial de $1 \mu L$ et angle de contact initial $\theta = 1.2^\circ$ (*ie* $R_o = 4 mm$) qui se rétracte en gardant un angle de contact constant, est $\tau_o = 600 sec$ soit trois fois moins que pour une goutte d'aérosol de volume équivalent. Cette diminution du temps de vie tient du fait que, pour un volume donné, lorsque l'angle de contact est faible, l'étendue de l'interface augmente considérablement.

1.3.2 Et la température dans tout ça ?

Nous avons vu en introduction que l'évaporation provoque une chute de température de quelques degrés dans le cas des gouttes d'aérosol. Étant donné que le taux d'évaporation diverge à la ligne de contact, l'intuition indique qu'il peut y avoir des effets importants pour une goutte sur un substrat. Toutefois, nous allons voir qu'il faut prendre quelques précautions avant de conclure.

Film liquide étendu sur un substrat

Pour commencer, considérons le cas d'un film mince 'infiniment' étendu et homogène en train de s'évaporer sur un substrat lui-même infini. Le film est supposé homogène de sorte que le transport de chaleur ne s'effectue que dans une seule direction (pas de transport latéral ici). Nous allons vérifier comme nous l'avons suggéré plus haut que la présence d'un substrat change significativement le profil de température. Il convient de souligner que pour un tel film, la situation stationnaire est celle dans laquelle le flux de chaleur serait fixé (et non la température à l'infini T_∞) ce qui ne correspond pas tout à fait à notre situation expérimentale. Toutefois, nous nous intéressons ici essentiellement aux conditions que doit satisfaire le profil de température aux

⁹ "Über Bessel'sche Functionen und ihre Anwendung auf die Theorie des elektrischen Ströme", Crelle, Bd. 75

¹⁰ $\int_0^1 x/\sqrt{1-x^2} dx = 1$

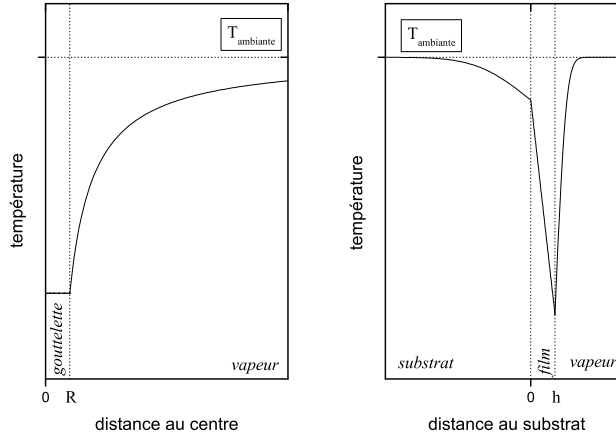


FIG. 1.9 : Schémas qualitatifs du profil de température dans le cas de l'évaporation stationnaire d'une gouttelette d'aérosol (*à gauche*) et d'un film (*à droite*). Dans le cas d'un film, il n'existe pas de solution stationnaire du profil de température qui se raccorde asymptotiquement à la température ambiante T_∞ . Ce schéma représente un profil transitoire.

interfaces. La discussion qui va suivre pourra être transposée au cas d'une gouttelette reposant sur un substrat qui, comme nous l'avons montré, présente des solutions stationnaires bien définies en ce qui concerne les problèmes de diffusion.

Reprenons les conditions limites que doit satisfaire le profil de température à l'interface entre deux milieux 1 et 2 conducteurs de chaleur. Dans le cas d'un 'bon' contact thermique, l'interface est à l'équilibre donc, *thermalisée*¹¹ :

$$T_1 = T_2$$

Pour vérifier la condition de conservation de l'énergie, le profil de température satisfait à l'interface une condition sur les flux de chaleur. Pour un élément de surface dS :

$$\chi_2 \nabla T|_2 - \chi_1 \nabla T|_1 = \delta Q/dS$$

où les χ_i sont les conductivités thermiques de chacun des milieux, $\nabla T|_i$ les gradients de température normaux à l'interface pris dans chacun des milieux et $\delta Q/dS$ représente un éventuel terme de source. Dans le cas de l'évaporation, c'est la chaleur latente de vaporisation :

$$\delta Q/dS = L_v \phi_m \int \delta(z - z_i) dz$$

où $\delta(z - z_i)$ est une fonction de Dirac avec z_i la position de l'interface et ϕ_m le flux massique déjà rencontré au § 1.1. Au cours du régime transitoire, le profil de température adopte donc

¹¹ Les 'mauvais' contacts thermiques sont fréquents lors de contacts entre solides. On mesure une discontinuité de la température à l'interface que l'on modélise par une conductance de surface H : $\frac{dQ}{dt}/dS = H(T_1 - T_2)$. Ceci est dû à la présence d'air dans les infractuosités du contact. Pour favoriser le contact thermique, il suffit d'introduire une couche de liquide dans les interstices du contact solide. On utilise parfois même de l'eau pour cela.

qualitativement l'allure représentée sur la figure 1.9. En raison de la présence d'un terme de source, le gradient de température change de signe à l'interface *liquide-air*.

Du fait de l'évaporation, le film puise de la chaleur dans son environnement et la température de celui-ci diminue. La condition de raccordement des profils de température s'écrit au niveau de l'interface liquide-vapeur :

$$\chi_{air} \nabla T|_{air} - \chi_{liq} \nabla T|_{liq} = \rho_L j L_v \quad (1.19)$$

Par ailleurs, la température de l'interface liquide-substrat diminue également pour satisfaire la condition :

$$\frac{\nabla T|_{subs}}{\nabla T|_{liq}} = \frac{\chi_{liq}}{\chi_{subs}} \quad (1.20)$$

Le film refroidit nécessairement le substrat puisque le gradient de température pris dans le substrat à l'interface *substrat-liquide* n'est pas nul. Toutefois, si l'on se réfère aux conductivités thermiques répertoriées dans le tableau 1.2, on voit qu'il se dégage deux situations distinctes : celle où le liquide s'évapore sur un matériaux amorphe (médiocre conducteur de chaleur, l'eau sur du verre étant particulièrement critique) et celle où le liquide s'évapore sur un matériaux cristallin (bon conducteur de chaleur)¹².

	χ (W/m/K)	D_{th} ($10^{-6} m^2/s$) mm^2/s	
silicium	130	80	$\chi_{eau}/\chi_{verre} = 0.5$
verre	1.3	0.8	$\chi_{alc.}/\chi_{verre} = 0.1$
eau	0.6	0.2	$\chi_{eau}/\chi_{Si} = 0.005$
alcanes	0.12	0.1	$\chi_{alc.}/\chi_{Si} = 0.001$
PDMS	0.11		
air	0.025	25	

TAB. 1.2 : Propriétés thermiques des matériaux classés par conductivité thermique décroissante. χ est la conductivité thermique et $D_{th} = \chi/\rho C_p$, la diffusivité thermique. Le temps d'établissement du profil stationnaire de température est de l'ordre de $\sim 1/10^6 sec$ pour un film de $100 \mu m$. *nb* Air à 1 atm : $C_p = 10^3 J/kg/K$, $\rho = 1 kg/m^3$

MOTS CLEFS : THERMIQUE ; SUBSTRAT ; SILICIUM ;

... substrat de conductivité thermique et de capacité calorifique infinies

Si dans le cas d'un film infiniment étendu, il n'existe pas de solution stationnaire du profil de température se raccordant asymptotiquement à la température ambiante T_∞ , on peut toutefois discuter un cas qui présente une solution stationnaire : le cas d'un substrat de conductivité thermique infinie $\chi_{subs} \gg \chi_{liq}$ et une atmosphère de conductivité thermique nulle $\chi_{liq} \gg \chi_{air}$. La chaleur nécessaire à l'évaporation est alors entièrement apportée par le substrat et on peut négliger les contributions de l'atmosphère. D'autre part, le substrat ne refroidit pas puisque sa capacité calorifique est supposée infinie : $T_{subs} \equiv T_\infty$, c'est également la température du liquide à l'interface liquide-substrat. La condition 1.19 se réécrit simplement :

$$\chi_{liq} \nabla T|_{liq} = -\rho_L j L_v$$

¹² Pour prendre un peu d'avance, c'est justement le type de substrat que nous employons.

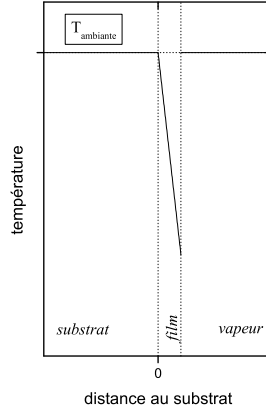


FIG. 1.10 : Schéma du profil stationnaire de température pour un film mince et homogène dans le cas où $\chi_{subs} = \infty$ et $\chi_{air} = 0$

Le profil de température varie linéairement avec la distance au substrat et on trouve l'expression de la température à l'interface *liquide-air* :

$$T_i = T_\infty - \frac{\rho_L j L_v}{\chi_{liq}} h \quad (1.21)$$

où h est l'épaisseur du film. On constate dans cette solution que lorsque h varie — géométrie gouttelette — il apparaît un gradient de température le long de l'interface, le bord de la goutte étant thermalisé avec le substrat (on rappelle que $\chi_{subs} \rightarrow \infty$).

Plaçons nous d'abord dans le cadre de bilans globaux en oubliant la divergence du taux d'évaporation. Nous pouvons faire une estimation très grossière *ie* en négligeant le transport latéral de la chaleur, de la chute de température au sommet d'une gouttelette de rayon R et d'angle θ . Si l'on fait l'hypothèse que la goutte est thermalisée avec le substrat au niveau de la ligne de contact, le sommet est l'endroit le plus froid de l'interface. En introduisant $j \simeq j_o/R$ et $h \simeq R\theta$ dans l'équation 1.21, on trouve une estimation de la baisse de température au sommet de la goutte qui ne dépend que de son angle θ . Elle est de l'ordre de $\sim 0.01^\circ C$ cf TAB.1.3.

	eau	hexane	heptane	octane	nonane
ΔT ($^\circ C$)	0.01	0.06	0.04	0.03	0.02

TAB. 1.3 : Refroidissement du sommet calculé pour des gouttelettes volatiles reposant sur un substrat de conductivité thermique infinie la goutte formant un angle $\theta = 0.01$ rad avec le substrat. L'atmosphère n'est pas prise en compte ici. L'eau conduit bien la chaleur ce qui fait que malgré sa chaleur latente importante, le refroidissement calculé reste proche des valeurs des alcanes.
nb eau $L_v = 2.4 \cdot 10^6$ J/kg et alcanes $L_v = 0.32 \cdot 10^6$ J/kg

La chute de température provoquée par l'évaporation est donc bien moins importante en présence d'un substrat que pour les gouttelettes d'aérosol : nous avons alors constaté des chutes de l'ordre de plusieurs degrés. Cela tient uniquement du fait que la conductivité thermique des substrats que nous employons est beaucoup plus élevée que celle de l'air. D'une certaine façon,

ce résultat n'a rien de surprenant car on sait bien que les fluides caloporteurs des échangeurs de chaleur sont efficaces car ils emportent de la chaleur du substrat et non pas vraiment parce qu'ils en diminuent la température.

Localement, les choses diffèrent. Il convient de remarquer que cette estimation grossière de la chute de température apporte une nouvelle question. Nous venons de voir que le sommet de la goutte est plus froid parce qu'il est plus éloigné du substrat. Par ailleurs, le taux d'évaporation, et par conséquent la quantité de chaleur emportée, augmentent à la ligne de contact. Si la goutte a la possibilité de refroidir le substrat, l'inhomogénéité du taux d'évaporation est également à l'origine de gradients de température : $\nabla T \propto \nabla j$. On pourrait même croire que celui-ci devient infini à la ligne de contact puisque le taux d'évaporation diverge à cet endroit. Ce serait négliger à tort le transport latéral de chaleur. Ce problème n'est pas simple car pour trouver ne serait-ce que le signe du gradient de température, il faudrait connaître à la fois la forme de l'interface et du taux d'évaporation. Par ailleurs ceux-ci sont couplés et nous ne sommes pas capables de trancher la question sur des effets fins à ce stade. Nous pouvons tout de même citer à ce sujet les travaux de *Hu & Larson*.

Goutte épaisse sur un substrat de conductivité finie mais de capacité calorifique infinie

Le profil de température dans une goutte volatile reposant sur un substrat de conductivité thermique finie (du verre, rappelons que $\chi_{\text{eau}}/\chi_{\text{verre}} = 0.5$) a été récemment calculé numériquement par *Hu & Larson* [HL05b, HL05a] en tenant compte à la fois du transport vertical et latéral de chaleur dans le substrat. Ils montrent au passage que pour des gouttelettes les transferts thermiques s'opèrent par diffusion, l'advection de la chaleur par les flux hydrodynamiques étant toujours négligeable. Pour décrire l'évaporation, les auteurs se placent dans le cadre d'un modèle d'évaporation contrôlée par la diffusion. La gouttelette déposée est en situation de mouillage partiel, la ligne de contact est donc accrochée au substrat et l'angle de contact est important ce qui favorise l'apparition de gradients $\nabla T \propto \theta$. Il faut souligner que lors du calcul du profil de température, les auteurs font l'hypothèse que la conductivité thermique de l'air est nulle ce qui implique que le liquide est thermalisé par le substrat seulement. Par ailleurs, il existe un thermostat qui maintient la température stationnaire loin de la goutte.

Le calcul du profil stationnaire de température dans le substrat et la goutte (FIG.1.11) donne des chutes de température au sommet qui sont en accord avec l'estimation que nous venons de mener cf TAB.1.3. Comme nous le disions plus haut, il y a deux contributions à l'apparition d'un gradient thermique : d'une part, l'interface est pentue et d'autre part, l'évaporation n'est pas homogène. Ces deux contributions sont d'effet contraire et le gradient de température change de signe pour un angle de contact d'environ 10° contrairement au cas d'un substrat de conductivité thermique infinie. Pour les gouttes très plates, c'est l'inhomogénéité du taux d'évaporation qui l'emporte et les auteurs trouvent un gradient important : pour $\theta = 10^\circ$, $\nabla T \simeq 20 \text{ K/m}$.

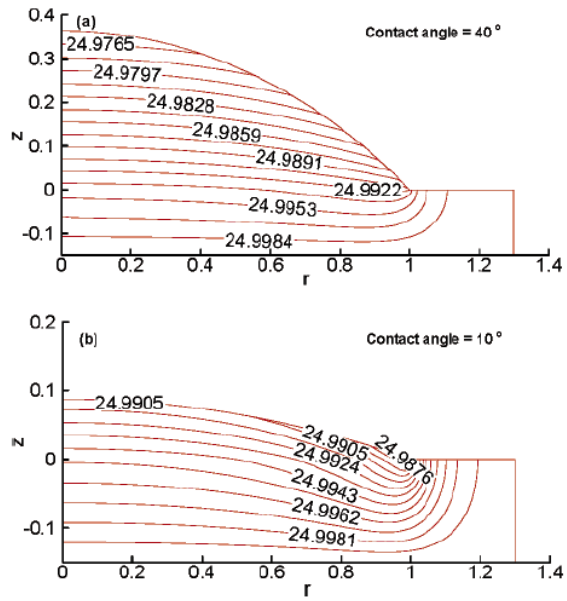


Figure 1. Contour plots of the temperature fields (in °C) in the droplet and the glass coverslip obtained by a finite element analysis of the heat equation, eq 18, at two contact angles. The parameters used for solving the heat eq 18 are as follows: vapor latent heat, $H_w = 541 \text{ cal g}^{-1}$; thermal conductivity of water, $k_w = 1.4536 \times 10^{-3} \text{ cal cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$; and thermal conductivity of glass, $k_g = 2.2976 \times 10^{-3} \text{ cal cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$. The dimension of the glass substrate is taken to be 1.3 mm in radius and 0.15 mm in thickness. The results are insensitive to increases in the radius of the substrate.

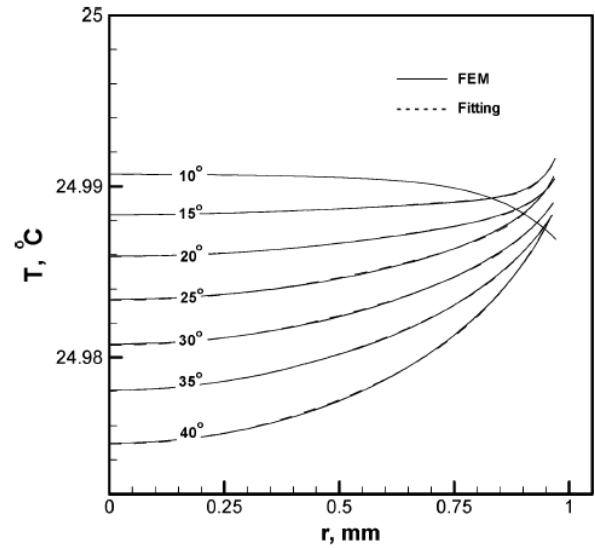


Figure 2. The temperature profiles along the droplet surface at contact angles of 40°, 35°, 30°, 25°, 20°, 15°, and 10°. The solid lines are the finite element results, and the dashed lines are the fitting results using eq 8.

FIG. 1.11 : Profil de température dans une goutte en évaporation reposant sur du verre. Les simulations sont faites en tenant compte de la conductivité du substrat uniquement. Température ambiante : $T_\infty = 25^\circ \text{C}$. Tirées de [HL05b, HL05a].

Les auteurs observent des effets notables car ils se placent dans le cas de substrats en verre. Si on s'intéresse à l'évaporation stationnaire d'une gouttelette d'eau sur du silicium (le constituant essentiel de notre substrat), le problème se pose différemment puisque si l'on se reporte aux valeurs de la conductivité thermique du Silicium, on voit que nos substrats peuvent être considérés comme étant de conductivité thermique infinie *cf* TAB.1.2. En revanche, leur capacité calorifique est finie. Leur température est donc homogène mais, baisse légèrement durant l'évaporation. Une mesure préliminaire avec l'octane indique une chute de température de l'ordre de $\sim 0.01^\circ\text{C}$ et une étude plus systématique est en cours [Del09]. La distribution de température dans le liquide est ensuite identique à celle calculée pour un substrat de conductivité et capacité calorifique infinies.

Conclusion sur l'évaporation d'une gouttelette reposant sur substrat

Nous avons posé dans ce chapitre les jalons de notre discussion de l'évaporation d'une gouttelette mouillante. Nous avons vu que, du point du formalisme, l'évaporation des gouttelettes reposant sur un substrat est très proche de celle des gouttelettes d'aérosol. Nous avons soulevé le problème de l'angle de contact qui devient une partie intégrante de la dynamique du système même s'il n'apparaît pas directement dans le taux d'évaporation.

Par ailleurs, nous avons souligné la spécificité de notre problème qui est que l'on s'intéresse à la relaxation d'un système hors équilibre sans qu'aucune contrainte extérieure ne lui soit appliquée. Nous avons vu que dans le cas des aérosols, les effets thermiques sont très importants car l'air est un mauvais conducteur de chaleur. En présence d'un substrat, les effets diminuent significativement car le rapport χ_{air}/χ_{subs} est très faible. Typiquement, les effets passent de quelques degrés à quelques centièmes de degré celsius. Toutefois, la présence d'un substrat modifie la forme du taux d'évaporation et la question d'éventuels gradients de température (certes faibles) est posée. Dans le calcul de *Hu & Larson*, l'apparition de gradients thermiques est due à la forme du taux d'évaporation mais, leur analyse est adaptée à un substrat qui n'est pas un bon conducteur de chaleur.

Notre système combinant des substrats bon conducteurs et des gouttes extrêmement plates de par leur situation de mouillage total, apparaît donc comme très peu sensible aux effets thermiques.

Nous allons maintenant aborder le sujet de notre expérience : l'évaporation d'une gouttelette mouillante. Dans cette situation expérimentale, la présence d'une ligne de contact mobile donne un jour nouveau à cette introduction qui était basée sur des considérations sur des systèmes stationnaires. Ainsi, la question du régime transitoire du point de vue de la thermique reste pour cette raison ouverte.

Chapitre 2

Phénoménologie de gouttelettes mouillantes en évaporation



Billy Brandt

Sommaire

2.1	Données expérimentales : État zéro de l'analyse	36
2.1.1	Lois de puissance durant la rétraction	36
2.1.2	Critère de classement qualitatif entre les liquides : $2y + x = 1$	37
2.2	Un premier modèle de gouttelette volatile	39
2.2.1	Mobilité d'une ligne de contact en présence d'évaporation	39
2.2.2	Équations régissant les paramètres dynamiques R et θ	43
2.2.3	Premiers résultats	44
2.3	Jusqu'où peut-on décrire les expériences ?	46
2.3.1	Remise à l'échelle du rayon	46
2.3.2	Un modèle mis en défaut : $2y + x \neq 1$	47

Après cette longue introduction, nous allons passer en revue les aspects de la dynamique d'une gouttelette mouillante en évaporation. Il s'agit d'un problème qui doit être traité en distinguant deux échelles : l'une se rapportant aux propriétés macroscopiques de la gouttelette et l'autre, mésoscopique, se rapportant aux interactions du liquide avec le substrat. Nous nous intéresserons essentiellement aux valeurs prises par les deux paramètres dynamiques décrivant une gouttelette reposant sur un substrat : son rayon R et son angle de contact θ .

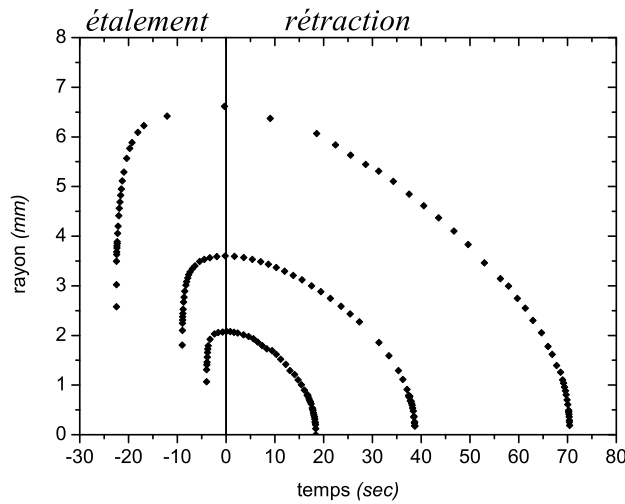


FIG. 2.1 : Courbes d'évolution du rayon R pour trois gouttes d'huile de silicone légère et volatile dont on a fait varier le volume initial. Viscosité de l'huile : $\eta = 0.65$ cP. Les courbes ont été décalées de façon à faire coïncider les temps correspondant à l'extension maximale. Volumes initiaux : $V_i = 9 \mu L; 2 \mu L; 0.5 \mu L$ (de haut en bas).

2.1 Données expérimentales : État zéro de l'analyse

Nous avons représenté sur la figure 2.1 les courbes de l'évolution du rayon de l'aire mouillée par trois gouttes d'une huile silicone légère dont on a fait varier le volume initial. On voit sur ce graphique que contrairement au cas d'une gouttelette de liquide non-volatile, le rayon de la gouttelette passe par une valeur maximale après une phase d'étalement qui est d'autant plus longue que le volume initial est important et après cet instant, la goutte entre dans une phase pendant laquelle le rayon décroît. Cette phase de rétraction dure jusqu'à disparition complète du liquide sur le substrat à un temps que l'on relève précisément et que l'on nommera, comme dans le cas des aérosols, t_o . Pour décrire ces dynamiques à rebours, on emploiera $\tau \equiv t_o - t$ l'intervalle de temps avant disparition.

Comme on s'y attend lorsque l'on est en situation de mouillage total, il n'y a pas d'accrochage de la ligne de contact et le rayon décroît régulièrement. Durant toute la phase de rétraction, les bords de goutte sont visibles à l'oeil : l'angle de contact n'est pas nul alors que la ligne de contact recule.

2.1.1 Lois de puissance durant la rétraction

En fondant notre analyse sur le cas des gouttelettes d'aérosol, on est naturellement amené à se demander comment varie le rayon en fonction de l'intervalle de temps avant la disparition de la gouttelette. Comme en représentation *log-log* les lois de puissance apparaissent sous la forme de droites, on voit clairement sur la figure 2.2 que l'évolution du rayon peut également être assimilée en fin de vie à une loi de puissance de type :

$$R(\tau) = R_{1s} \cdot \tau^y$$

avec $\tau = t_o - t$ l'intervalle de temps avant disparition et $R_{1s} = R(1 \text{ sec})$, la valeur du rayon une seconde avant la disparition de la goutte.

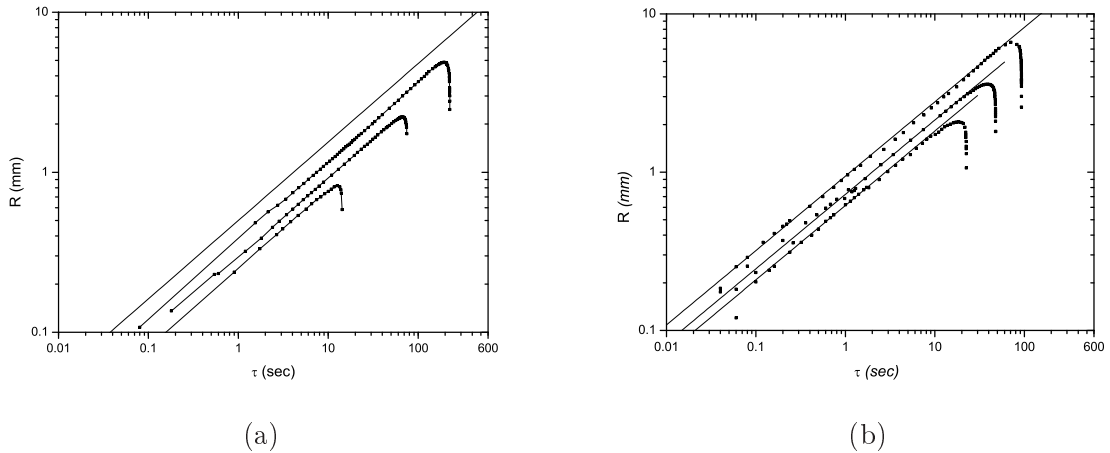


FIG. 2.2 : Représentation logarithmique de courbes de rayons en fonction de l'intervalle de temps avant disparition $\tau = t_o - t$. La phase de rétraction est ainsi mise en évidence. On mesure à la reculée un exposant $y \lesssim 1/2$. **(a)** : Octane. La droite en traits pleins correspond à $y = 0.48$. $V_i = 0.05 \mu L; 0.5 \mu L; 4 \mu L$ **(b)** : Huile silicone de viscosité $\eta = 0.65 \text{ cP}$, $y = 0.48$, ce sont les trois courbes de la figure 2.1.

Ces lois de puissance en cours de rétraction sont réminiscentes du cas des gouttelettes d'aérosol abordé en introduction § 1.1. La première question qui vient à l'esprit est donc : comment les valeurs de y mesurées dans le cas de gouttelettes mouillantes se comparent-elles à la valeur $y = 1/2$, typique de l'évaporation d'une gouttelette en l'absence de substrat ? Cette question a été étudiée dans le groupe par Christophe Poulard [Pou05] et il convient à ce stade de faire un point sur ses principaux résultats. Grâce à notre protocole expérimental, nous pouvons suivre l'évolution du rayon sur plusieurs décades de temps et nous sommes donc capables de mesurer l'exposant y avec une bonne précision (± 0.01). Pour la série d'alcane homologues allant de l'hexane au nonane, la valeur de y est définie pour chacun de ces liquides et on n'observe aucune dépendance significative avec le volume déposé (de $0.01\mu L$ à $10\mu L$). Les valeurs mesurées de y sont donc robustes et peuvent être rattachées aux propriétés du liquide étudié. Par ailleurs, contrairement au cas des aérosols, la valeur de y est systématiquement différente de $1/2$ quoique très proche (les valeurs rapportées¹ sont rassemblées dans le tableau TAB.2.1). La question de l'eau a également été abordée et notons à ce stade que l'eau est le seul liquide qui présente un exposant supérieur à $1/2$.

	hexane	heptane	octane	nonane	eau
$y \pm 0.01$	0.48	0.47	0.46	0.44	~ 0.6

TAB. 2.1 : Valeurs de l'exposant y pour la série d'alcane homologues. Substrat : pour les alcanes, wafer S et pour l'eau, wafer Π (cf préparation des substrats TAB.3.1 page 55). D'après [Pou05]

À quoi attribuer le fait que le comportement des gouttelettes mouillantes diffère de celui des gouttelettes d'aérosol en évaporation ? Cela tient justement au fait que nous avons introduit la présence d'un substrat dans le problème. Il apparaît de fait un nouveau paramètre dynamique pour les gouttelettes : l'angle que forme l'interface liquide avec le substrat au niveau de la ligne de contact. Ce nouveau degré de liberté est à l'origine de l'écart des valeurs y mesurées à la valeur $1/2$.

2.1.2 Critère de classement qualitatif entre les liquides : $2y + x = 1$

Commençons par un modèle simple négligeant l'effet de la gravité et d'éventuels gradients thermiques. Supposons que les gouttes sont des calottes sphériques et intéressons nous ici à leur rétraction. L'expression du volume de la calotte sphérique fait apparaître l'angle de contact θ , comme on a toujours $\theta \ll 1$:

$$V \simeq \frac{\pi}{4} R^3 \theta$$

Par ailleurs, nous avons vu au chapitre 1 que le taux de variation de volume est proportionnel au rayon : $dV/dt \propto R$. Dans le cas d'une calotte sphérique, le taux de variation du volume Eq.1.18 se réécrit

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\pi}{4} R^3 \theta \right) = -2\pi j_o R \quad (2.1)$$

et, d'après cette équation, si le rayon suit une loi d'échelle en fonction de l'intervalle de temps avant disparition, alors il doit en être de même pour l'angle. On s'attend donc à ce que l'évolution de l'angle puisse être décrite par une loi de puissance de type

$$\theta(\tau) = \theta_{1s} \cdot \tau^x$$

¹Les petites différences systématiques (ainsi 0.46 au lieu de 0.48 pour l'octane) sont dues à des procédures de nettoyage différentes.

avec $\theta_{1s} = \theta(1 \text{ sec})$, la valeur de l'angle une seconde avant la disparition de la goutte. De plus, en introduisant ces formes de solution en loi de puissance dans l'équation 2.1, on trouve que les exposants x et y doivent satisfaire la relation

$$2y + x = 1$$

Il ressort de cette relation entre les exposants une possibilité de classement entre les différents liquides. D'une part, les liquides dont l'angle de contact diminue au cours de la rétraction : $x > 0$ (et $y < 1/2$) et d'autre part, les liquides dont l'angle de contact augmente au cours de la rétraction : $x < 0$ (et $y > 1/2$). Nous avons rassemblé sur la figure 2.3 des mesures de l'angle de contact associées aux mesures de rayon pour des gouttelettes d'un même liquide et de même volume initial : $V_i = 1 \mu L$. La relation $2y + x = 1$ est bien vérifiée² comme on peut le voir sur la figure FIG.2.3 et le tableau TAB.2.2.

Les problèmes spécifiques rencontrés lors des mesures sur l'eau seront discutés plus loin.

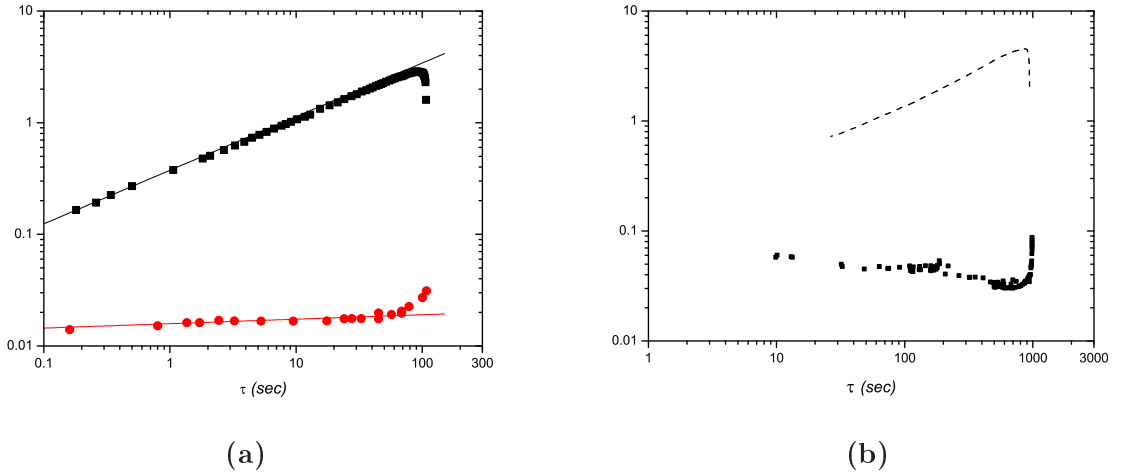


FIG. 2.3 : Mesures de l'angle (en radian) et du rayon (en millimètre) au cours de la rétraction. Les mesures d'angle se situent sur la partie inférieure du graphique.
 (a) : Octane sur wafer II (cf TAB.3.1 page 55) ; $V_i = 1 \mu L$; $y = 0.48$ et $x = 0.04$
 (b) : eau sur wafer II ; $V_i \sim 1 \mu L$. $x \sim -0.15$

	hexane	heptane	octane	nonane	eau
y	0.48	0.47	0.46	0.44	~ 0.6
x	0.04	0.06	0.08	0.12	~ -0.15

TAB. 2.2 : Valeurs de l'exposant x pour la série d'alcane homologues et l'eau. Substrat : pour les alcanes, wafer S et pour l'eau, wafer II (cf TAB.3.1 page 55). D'après [Pou05].

Maintenant que nous comprenons mieux les lois de puissance que suivent R et θ en cours de rétraction, il reste à prédire la valeur de chaque exposant. Nous allons donc décrire un modèle simple visant à prédire les valeurs de x et y .

² Intuitivement, on aimerait dire qu'en mouillage partiel, l'angle de recul est défini constant ($x = 0$) et que l'on devrait donc mesurer un exposant $y = 1/2$ mais, ce n'est pas le cas ! Nous ne poussons pas la remarque plus loin car cela nous éloignerait de notre propos. La question a été abordée par Davis *et al.* [AD95] et Dussan [Dus79]

Avant de continuer, remarquons que l'hypothèse de calotte sphérique n'est pas évidente : le taux d'évaporation étant inhomogène, la gouttelette devrait se déformer au cours du temps. Toutefois, la capillarité s'oppose à cette déformation et tend à maintenir un profil d'équilibre qui est pour des gouttes de taille petite devant la longueur capillaire L_{cap} , la calotte sphérique. L'évaporation est ainsi par l'action de la capillarité à l'origine d'écoulements au sein de la goutte. Cette hypothèse est justifiée en situation de mouillage partiel pour laquelle la calotte sphérique est bel et bien une situation d'équilibre. Par exemple, ce mécanisme est invoqué dans l'interprétation des expériences de Deegan *et al.* [DBD⁺97, Dee00, DBD⁺00] afin d'expliquer l'origine des figures de déposition provoquées par l'évaporation de gouttelettes de solution colloïdale. C'est une hypothèse sensible lorsque l'on se trouve dans une situation de mouillage total pour laquelle la situation d'équilibre est un film mince.

2.2 Un premier modèle de gouttelette volatile avec *Martine Ben Amar et al.*

Grandes lignes du modèle : Afin d'expliquer les lois de puissance observées à la rétraction, il faut comprendre pourquoi, en situation de mouillage total, la ligne de contact recule alors que l'angle de contact n'est pas nul. Cela revient à écrire une équation de mobilité qui relierait la vitesse de la ligne de contact à la valeur adoptée par l'angle de contact en tenant compte de l'évaporation. Nous allons nous placer dans le cadre d'un modèle de coin [dG85], c'est-à-dire que l'on suppose que la dynamique de la gouttelette est contrôlée par la forme de l'interface près de la ligne de contact³. La vitesse de la ligne de contact résulte du bilan local entre ce qui est apporté par les flux hydrodynamiques et ce qui y est prélevé par l'évaporation, la goutte conservant par ailleurs la forme d'une calotte sphérique. Cette modélisation nécessite de comprendre la façon dont le film de liquide se raccorde microscopiquement au substrat au niveau de la ligne triple alors qu'à cet endroit précis, ont lieu deux divergences qu'il conviendra de régulariser : celles du taux d'évaporation et celle des contraintes visqueuses associées aux flux hydrodynamiques.

2.2.1 Mobilité d'une ligne de contact en présence d'évaporation

Équation locale de conservation du volume

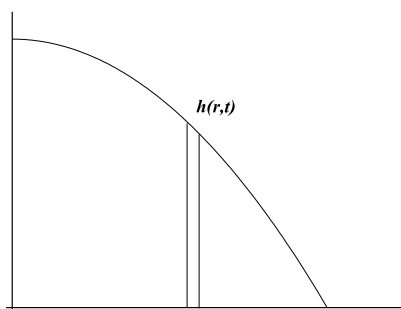


FIG. 2.4 : Schéma de lubrification

En présence d'un interface libre, l'épaisseur d'un film liquide $h \equiv h(r, t)$ est déterminée par un bilan local de conservation du volume.

³ Localement, si l'on s'intéresse à une coupe de la gouttelette, on voit un coin de liquide qui avance (ou recule) sur le substrat. L'analyse est macroscopique mais, sur une échelle petite devant la longueur capillaire

Rappelons que les angles de contact sont au plus de quelques degrés. Les écoulements hydrodynamiques se font dans la direction radiale (géométrie cylindrique) et peuvent être décrits dans le cadre de l'hypothèse de lubrification, ils sont essentiellement horizontaux et on introduit \overline{U} , la vitesse du fluide moyennée sur l'épaisseur du film [GHP01]. L'équation de conservation locale du volume qui est suivie par l'épaisseur locale h :

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rh\overline{U}) = -j(r) \quad (2.2)$$

Dans l'hypothèse de lubrification, la vitesse moyenne \overline{U} est une fonction de h uniquement et s'écrit comme la superposition d'un écoulement de *Poiseuille* (généré par une variation de pression) et d'un écoulement de *Marangoni* (généré par un cisaillement de l'interface libre) :

$$\overline{U} \equiv U(h) = U_{Pois.}(h) + U_{Mara.}(h)$$

Il est connu que dans le cas d'un film avec un interface libre, la vitesse moyenne du fluide dans un écoulement de Poiseuille avec une condition de non-glissement sur le substrat et un cisaillement nul à l'interface libre, s'écrit :

$$U_{Pois.}(h) = - \frac{h^2}{3\eta} \frac{\partial P}{\partial r}$$

$$\text{avec la pression} \quad P \equiv (-\gamma\Delta h + \rho gh - \Pi(h))$$

où η est la viscosité dynamique du liquide. On identifie dans les termes de pression : $-\gamma\Delta h$ la pression de Laplace pour un film courbé, ρgh la pression hydrostatique et $-\Pi(h)$ la pression de disjonction. Par ailleurs, la vitesse moyenne du fluide dans un écoulement de Marangoni s'écrit dans le cas d'un film fluide reposant sur un substrat :

$$U_{Mara.}(h) = \frac{h}{2\eta} \frac{\partial \gamma}{\partial r}$$

Ce second type d'écoulement est produit par des variations de tension de surface, notamment lorsque la température de l'interface varie localement.

Comme nous l'indiquons en début de paragraphe, nous considérerons dans un premier temps, que l'on peut négliger l'effet de la gravité ($\nabla \rho gh \equiv 0$) et que le système est isotherme ($U_{Mara.} \equiv 0$). L'équation 2.2 se réécrit :

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\gamma}{3\eta} \cdot \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[rh^2 \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial^2 h}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial h}{\partial r} + \frac{\Pi(h)}{\gamma} \right) \right] = - \frac{j_o}{\sqrt{R^2 - r^2}}$$

Remarquons qu'en géométrie cylindrique le laplacien s'écrit $\Delta h = \partial_{rr}h + 1/r \cdot \partial_r h$ car il faut tenir compte du rayon de courbure dans les directions radiale et orthoradiale.

Passage dans le référentiel de la ligne de contact

Près de la ligne de contact ($r \sim R$), les effets de courbure orthoradiale sont négligeables devant les effets de courbure radiale : $1/r \cdot \partial_r h \ll \partial_{rr}h$. L'interface à la ligne de contact peut être ramenée (du point de vue de l'hydrodynamique) à un coin de liquide à une dimension invariant par translation dans la direction de la ligne de contact. L'équation locale de conservation du volume se réécrit :

$$\partial_t h + \frac{\gamma}{3\eta} \cdot \partial_r \left[h^3 \partial_r \left(\partial_{rr}h + \frac{\Pi(h)}{\gamma} \right) \right] = - \frac{j_o}{\sqrt{R^2 - r^2}}$$

Si on fait maintenant l'hypothèse que la situation est quasi-stationnaire *ie* que la goutte ne se déforme pas et que la ligne de contact avance à vitesse constante, on peut passer à une équation à une seule variable en se plaçant dans le référentiel de la ligne de contact. La gouttelette étant symétrique, on choisit de s'intéresser au bord de gauche car la pente y est positive. Afin de se placer dans le référentiel de la ligne de contact se trouvant à gauche, il faut effectuer la transformation :

$$x = R(t) + r$$

ici la distance au centre est négative $r < 0$ et la distance au bord, positive $x > 0$. Le passage dans le référentiel dépend implicitement du temps, ce dont il faut prendre compte dans les règles de différenciation :

$$\begin{aligned}\partial_r &= \partial_x \\ \partial_t^{Lab} &= \partial_t^{LdC} + V_{LdC} \partial_x\end{aligned}$$

où ∂_t^{LdC} représente la dérivée temporelle de l'épaisseur dans le référentiel de la ligne de contact. Ce terme est nul dans le cas d'un coin de liquide qui avance sur le substrat sans se déformer avec un angle constant. Par ailleurs :

$$V_{LdC} = \frac{dR}{dt}$$

V_{LdC} est l'opposé de la vitesse de la ligne de contact *ie* lorsque la goutte s'étale, il est positif et la ligne de contact se déplace vers gauche. Si l'on considère que la forme du taux d'évaporation est celle donnée par l'analogie électrostatique, au voisinage du bord :

$$j(x) \cong \frac{j_o}{\sqrt{2Rx}}$$

On obtient la forme finale de l'équation locale de conservation du volume dans le référentiel de la ligne de contact :

$$V_{LdC} \cdot \frac{dh}{dx} + U_{cap} \cdot \frac{d}{dx} \left[\frac{h^3}{3} \frac{d}{dx} \left(\frac{d^2h}{dx^2} + \Pi(h) \right) \right] = - \frac{j_o}{\sqrt{2Rx}} \quad (2.3)$$

où $U_{cap} = \gamma/\eta$ est la vitesse capillaire du liquide considéré *cf* constantes physiques des liquides employés TAB.A.1 page 124.

Régularisation à la ligne de contact

Rappelons à ce stade que nous avons à traiter à la fois la divergence du taux d'évaporation et celle des contraintes visqueuses au niveau de la ligne triple. Le modèle que nous décrivons est un modèle de coin : le bord de la goutte est assimilé à un coin de liquide macroscopique qui forme un angle θ avec le substrat. Le mouvement de la ligne de contact est déterminé en comparant les flux hydrodynamiques aux pertes liées à l'évaporation dans ce coin.

En situation de mouillage total, la pression de saturation chute pour des films très minces (typiquement de l'ordre de quelques nanomètres) en raison des interactions attractives avec le substrat [Derjaguin]. Par conséquent, le taux d'évaporation doit prendre une valeur maximale quelque part près de la ligne triple. Il est raisonnable de supposer que cette valeur maximale est celle de la formule macroscopique prise à une distance de la ligne triple ℓ qui reste à définir. Comme $\ell \ll R$, le taux d'évaporation maximum peut s'écrire :

$$j_{max} \cong \frac{j_o}{\sqrt{2R\ell}}$$

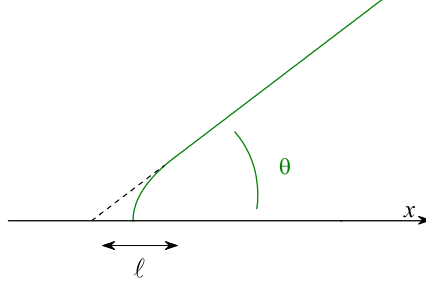


FIG. 2.5 : Profil supposé lors de la régularisation.

Par ailleurs, le coin macroscopique de liquide est perturbé par les interactions avec le substrat sur une distance microscopique ℓ' . Sur cette échelle de longueur, le taux d'évaporation est en train de diminuer. Pour un film mince en situation de mouillage total, la forme de l'interface à l'échelle microscopique est alors donnée par l'équilibre de la pression de disjonction par la pression de Laplace [dG85].

$$\gamma \partial_{xx} h \sim -\Pi(h)$$

Pour des interactions dispersives : $\Pi(h) = H/6\pi h^3$ où H représente l'opposé de la constante de Hamaker propre aux trois phases en présence. En situation de mouillage total, $H > 0$. On trouve à proximité de la ligne triple une forme d'interface parabolique :

$$h(x) = \sqrt{2ax} \quad (2.4)$$

où $a = \sqrt{H/6\pi\gamma}$ est une longueur moléculaire. Il sort de cette analyse que le profil perturbé microscopique se raccorde à un coin macroscopique sur une longueur

$$\ell' \sim a/\theta^2$$

ℓ' est la longueur qui apparaît généralement dans les problèmes de raccordement de films liquides à un substrat *cf* FIG.2.5. Notons pour conclure que la pression dans la zone perturbée du film ne diverge pas, elle est constante.

Dans un souci de simplicité, le modèle suppose que ces deux échelles de raccordement sont identiques : $\ell = \ell'$, ou encore :

$$\ell \sim a/\theta^2$$

Équation de mobilité de la ligne de contact

Maintenant que nous avons une idée de la forme que peut adopter le film à proximité de la ligne triple, il est possible de relier la vitesse stationnaire d'un coin de liquide aux paramètres dynamiques R et θ qui décrivent à la fois le taux d'évaporation et les flux hydrodynamiques dans le coin. En introduisant le profil perturbé (EQ.2.4) dans l'équation de conservation (EQ.2.3) que l'on évalue à une distance $\ell = a/\theta^2$, on trouve :

$$\theta \cdot \left(\frac{dR}{dt} - \frac{\gamma}{3\eta} \theta^3 \right) \cong \frac{j_o}{\sqrt{2R\ell}} \cong \theta \cdot \frac{j_o}{\sqrt{2Ra}} \quad (2.5)$$

Cette nouvelle équation constitue une généralisation de la loi de Tanner [Tan79] au cas des liquides volatils. On voit ici que la ligne de contact peut reculer ($dR/dt < 0$) avec un angle de contact non-nul. Cette équation combinée à l'équation de conservation globale du volume (Eq.2.1) nous permettra de simuler numériquement la dynamique des gouttelettes en évaporation.

2.2.2 Équations régissant les paramètres dynamiques R et θ

Adimensionnement

Le choix de l'adimensionnement des équations 2.1 et 2.5 est suggéré par la présence d'une extension maximale, instant objectivement défini dans la dynamique d'une gouttelette. Ainsi, on écrit les variables adimensionnées :

$$\tilde{R} = R/R_o \quad \tilde{\theta} = \theta/\Theta_o \quad \tilde{t} = t/\tau_{car}$$

avec, le temps caractéristique de rétraction τ_{car} qui est donné par le taux d'évaporation et les dimensions de la gouttelette à l'extension maximale.

$$\tau_{car} = R_o^2 \Theta_o / j_o \quad (2.6)$$

On omettra les tildes \sim par la suite tant qu'il n'y aura pas d'ambiguïté sur les notations. L'adimensionnement fait apparaître deux nombres sans dimension :

$$C = \frac{3j_o}{U_{cap} R_o \Theta_o^4}$$

$$A = \frac{a^2}{R_o^2 \Theta_o^4}$$

Le premier nombre sans dimension C est assimilable à un nombre capillaire. C'est le rapport de la vitesse des écoulements hydrodynamiques $U_{cap} \Theta_o^3$ par rapport à une vitesse d'évaporation⁴ : $j_o/R_o \Theta_o$. Le second nombre sans dimension A résulte de la façon dont on procède à la régularisation des équations, il tient compte des interactions avec le substrat. Les équations 2.1 (taux de variation du volume d'une calotte sphérique) et 2.5 (mobilité de la ligne de contact) se réécrivent finalement :

$$3R\theta \cdot \dot{R} + R^2 \cdot \dot{\theta} = -8 \quad (2.7a)$$

$$\dot{R} - \frac{1}{C} \theta^3 = -\frac{1}{\sqrt[4]{A}} \frac{1}{\sqrt{R}} \quad (2.7b)$$

ensemble d'équations qu'il est possible d'intégrer numériquement.

Relations à l'extension maximale

Au passage, on remarque que le modèle ne possède qu'un seul paramètre. En effet, à l'extension maximale, $R = 1$ et $\theta = 1$, les valeurs des nombres sans dimension A et C sont liées par la relation :

$$C = \sqrt[4]{A}$$

En d'autres termes, l'angle de contact Θ_o et le rayon R_o sont liés à l'extension maximale par la relation :

$$\Theta_o = \left[\frac{3j_o}{U_{cap}} \right]^{1/3} \cdot \left(\frac{1}{R_o a} \right)^{1/6}$$

⁴ Il faut que l'interface soit inclinée pour que le coin recule cette 'vitesse d'évaporation' traduit un flux vertical (l'évaporation) en un flux (ou plutôt un défaut de flux) horizontal. D'où l'apparition de Θ_o dans cette vitesse.

Notamment, l'angle de contact Θ_o augmente pour les liquides volatils $\Theta_o \propto (j_o/U_{cap})^{1/3}$ et il diminue lorsque le rayon R_o augmente parce qu'alors, le taux d'évaporation moyen $j \propto j_o/R$ diminue. On retiendra :

$$\boxed{\Theta_o \propto R_o^{-z}} \quad (2.8)$$

avec $z = 1/6 \simeq 0.15$. Par ailleurs, si l'on suppose que l'intervalle de temps entre l'extension maximale et la disparition de la gouttelette, ou encore temps de rétraction τ_o est proportionnel au temps caractéristique $\tau_{car} \propto R_o^2 \Theta_o / j_o$, on trouve en utilisant 2.8 :

$$\boxed{\tau_o \propto R_o^{1/p}} \quad (2.9)$$

avec nécessairement

$$1/p = 2 - z$$

ie $p = 6/11 \simeq 0.55$. Ainsi, la seule connaissance de l'un de ces trois paramètres (R_o, Θ_o, τ_o) détermine entièrement le système. Le modèle est donc entièrement contraint par l'expérience. Par la suite, pour comparer les prédictions du modèle à l'expérience, nous privilégierons R_o qui est la valeur la plus facilement accessible. De même, nous baserons notre analyse sur la valeur prise par le nombre sans dimension C car il contient les paramètres physiques du liquide.

En prenant les valeurs qui correspondent à l'expérience : $j_o \sim 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $U_{cap} \sim 10 \text{ m/s}$, $R_o \sim 1 \text{ mm}$ et $\Theta_o \sim 1^\circ$, on trouve $C \sim 0.1$. Cependant, en raison de sa dépendance très forte vis à vis de Θ_o , ce nombre varie dans une large fourchette de valeurs.

Nous reviendrons par la suite sur l'extension maximale et la remise à l'échelle des dynamiques mais, regardons pour l'instant ce qu'il en est des prédictions sur la dynamique de rétraction d'une gouttelette de rayon maximum R_o donné.

2.2.3 Premiers résultats

L'intégration numérique⁵ des équations 2.7 est représentée sur la figure 2.6 pour trois valeurs du paramètre C : 0.01, 0.1 et 0.15. On voit que le modèle prédit bien l'existence de lois de puissance en cours de rétraction. De plus, si on mesure la valeur des exposants x et y on trouve que la relation $2y + x = 1$ est vérifiée dans une gamme de paramètre $C = 0 \rightarrow 0.15$. Toutefois, les prédictions sur l'angle sont moins claires que prévu et pour des paramètres $C \gtrsim 0.2$ le modèle est instable.

C	y	x	$2y + x$
0	6/11	-1/11	1
0.0001	0.545	-0.09	1
0.001	0.543	-0.09	1
0.01	0.540	-0.09	0.99
0.05	0.525	-0.07	0.98
0.10	0.506	-0.04	0.97
0.15	0.470	0.07	1.01
0.20	0.458	0.33	1.25

TAB. 2.3 : Résultats du modèle de coin volatil. La relation $2y + x = 1$ n'est plus respectée pour $C \sim 0.2$. D'après [Pou05].

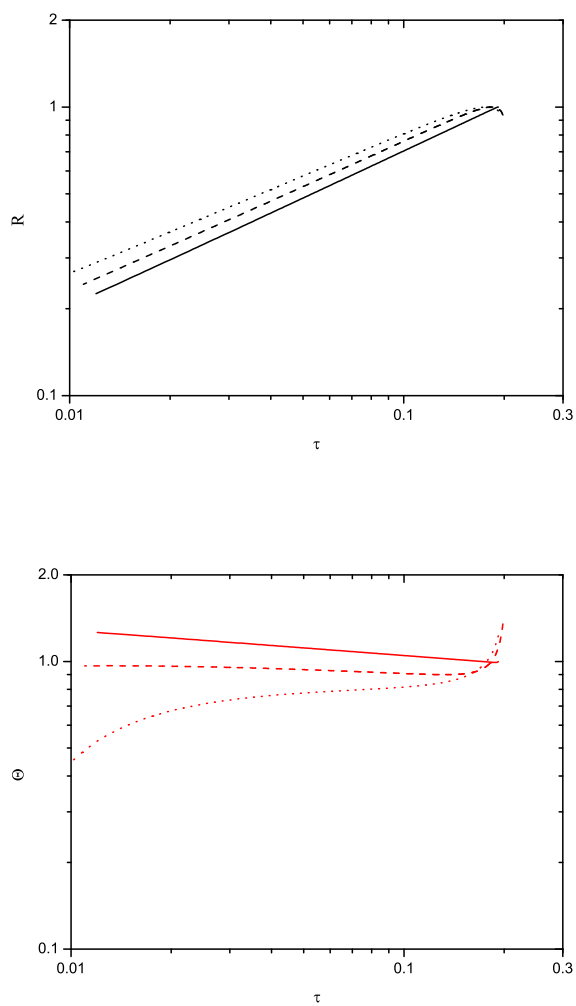


FIG. 2.6 : Simulation numérique du modèle de coin. Les trois courbes se réfèrent à $C = 0.01$ (*traits pleins*), $C = 0.1$ (*tirets*) et $C = 0.15$ (*pointillés*). Les temps de rétraction adimensionnés sont respectivement égaux à $\tilde{\tau}_o = 0.192$, $\tilde{\tau}_o = 0.183$, $\tilde{\tau}_o = 0.177$.

L'intérêt de ce modèle est qu'il est le premier capable de prédire des angles qui peuvent diminuer ou augmenter au cours du temps suivant la valeur qu'adopte le nombre C . De plus, l'accord entre le modèle et l'expérience est très prometteur (une approche alternative mais, réductrice a été reportée à l'annexe B). On observe les bonnes valeurs en ce qui concerne les valeurs de l'exposant pour l'angle x et le rayon y et de bonnes tendances lorsque l'on passe d'un liquide à un autre. Il faut à présent aller au delà des tendances.

2.3 Jusqu'où peut-on décrire les expériences ?

2.3.1 Remise à l'échelle du rayon

Pour conclure sur la comparaison avec l'expérience, voyons comment le modèle est apte à tenir compte des effets de volume. L'équation 2.9 prédit que le temps de rétraction est déterminé par la seule connaissance du rayon à l'extension maximale R_o :

$$R_o \propto \tau_o^p$$

qui en représentation logarithmique est une droite de pente p . Il s'agit là d'une prédiction complémentaire de l'existence des lois de puissances à la rétraction et qu'il nous faut confronter à l'expérience afin de faire de ce modèle un modèle complet. Sur la figure 2.7, nous avons représenté le sommet des courbes de rayon pour la série de quatre alcanes homologues qui a été étudiée par Christophe Poulard au sein du groupe [Pou05].

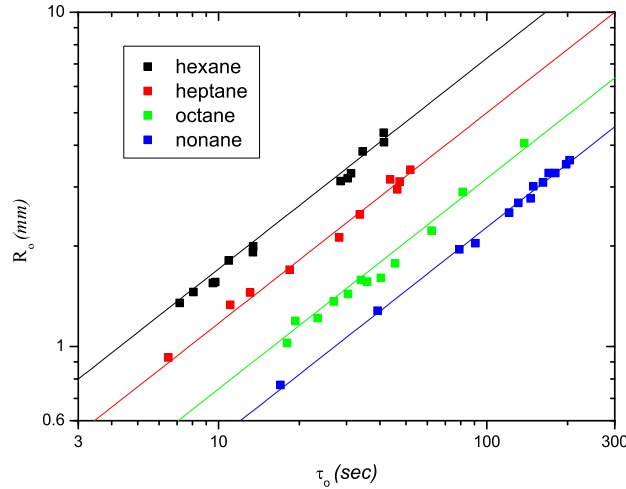


FIG. 2.7 : Rayon maximum R_o en fonction du temps de rétraction τ_o : position des sommets des courbes de rayons en représentation logarithmique pour la série d'alcanes homologues étudiés. Les sommets se placent raisonnablement bien sur des droites d'équation : $R_o \propto \tau_o^{0.63}$.

Le modèle est en accord avec l'expérience sur le fait que l'extension maximale est caractérisée par une relation de type loi de puissance entre le rayon maximum R_o et le temps de rétraction τ_o .

⁵Pas toujours ! Les équations 2.7 possèdent une solution analytique simple dans le cas où $C = 0$.

Toutefois, les exposants mesurés diffèrent légèrement des prédictions du modèle. L'expérience donne assez systématiquement $p \simeq 0.63$ à comparer à la prédiction du modèle $p = 6/11 \simeq 0.55$, différence qui se mesure bien expérimentalement. Nous comprendrons mieux ce désaccord à la fin du chapitre 4.2 en nous basant sur l'analyse présentée dans l'annexe C.

2.3.2 Un modèle mis en défaut : $2y + x \neq 1$

Pousser le modèle dans ses retranchements

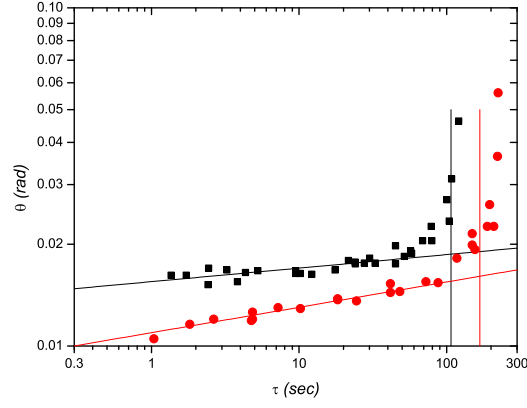
Nous venons de noter le fait que la remise à l'échelle des dynamiques est en léger désaccord avec le modèle lorsque l'on fait varier les paramètres dynamiques des gouttelettes à l'extension maximale *ie* lorsque le volume déposé varie. Par ailleurs, nous avons insisté sur le fait que les exposants prédits varient avec le paramètre C alors qu'aucune variation significative n'est observée pour l'exposant du rayon y lorsque l'on varie le volume déposé.

Afin de pousser le modèle dans ses retranchements, nous avons entrepris d'étudier les liquides sur des gammes de volume plus importantes. Nous avons vu que la prédiction de loi de puissance pour l'angle était en défaut pour $C \sim 0.2$ *ie* pour des angles faibles. Par conséquent, nous avons choisi d'étudier de grosses gouttes des liquides qui offraient au départ les angles 'les plus faibles' de la série d'alcanes homologues : l'octane et le nonane. Nous avons ajouté à cette étude deux huiles silicone légères de viscosité $\eta = 0.65$ *cP* et $\eta = 1$ *cP* qui présentent également des angles faibles.

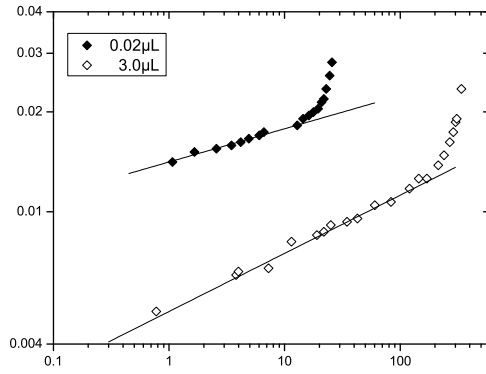
Nous avons représenté sur la figure 2.8, les mesures d'angle de contact durant la reculée pour des gouttes d'octane et de nonane dont on a fait varier le volume initial. L'exposant de l'angle x augmente pour les gouttes de grosse taille alors que dans un même temps, on n'observe aucune variation significative pour l'exposant du rayon y . Cela signifie que la relation $2y + x = 1$ n'est pas respectée dans ce cas.

Cet effet est tout à fait inattendu, toutefois, il faut admettre que dans cette étude comparative entre les exposants x et y , nous sommes bien plus sensibles aux variations de x car l'angle varie très peu et l'exposant est proche de zéro. Il nous faut donc plus d'informations avant de conclure que l'on voit ici un effet quelconque. Comme nous sommes limités dans la gamme de volume déposé et dans le choix du liquide parmi les alcanes, nous nous sommes tournés vers une autre classe de liquides : les huiles silicones légères. Intuitivement, ces liquides étant de tension superficielle plus faible que les alcanes, pour un taux d'évaporation donné, nous nous attendons à mesurer des angles plus faibles et finalement à observer des effets plus importants. ET C'EST EFFECTIVEMENT LE CAS ! *cf* figure 2.9. Toutefois, nous ne présentons sur cette figure que les mesures d'angle que nous avons effectué avec l'huile de viscosité $\eta = 1$ *cP*, le temps de rétraction du 0.65 *cP* étant trop court pour mesurer un exposant avec précision.

Nous observons des effets d'autant plus marqués que les angles sont faibles. Ce fait est robuste et il représente l'intérêt fondamental de ce sujet : Tout modèle de coin échoue aux petits angles. L'évaporation agit telle une contrainte auto-ajustée sur un système purement hydrodynamique. Il ne nous reste plus qu'à jouer avec les paramètres.

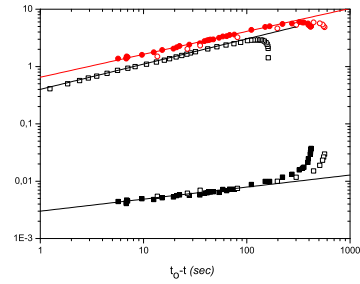


(octane)



(a)

(nonane)



(b)

FIG. 2.8 : Mesures d'angle de contact en cours de rétraction pour deux paires de gouttelettes d'alcane de volume initial différent.

(octane)

(■) $x = 0.04$ & (●) $x = 0.075$. Pour les deux gouttes, $y = 0.48 \pm 0.01$.
Gouttes sur wafer II. (■) $1 \mu L$; (●) $3 \mu L$;

(nonane)

(a) : (◆) $x = 0.10$ & (◇) $x = 0.175$. Pour les deux gouttes, $y = 0.44 \pm 0.01$.
(b) : Grosses gouttes de nonane $V_i \sim 4 \mu L$. $x = 0.20$ & $y = 0.44 \pm 0.01$

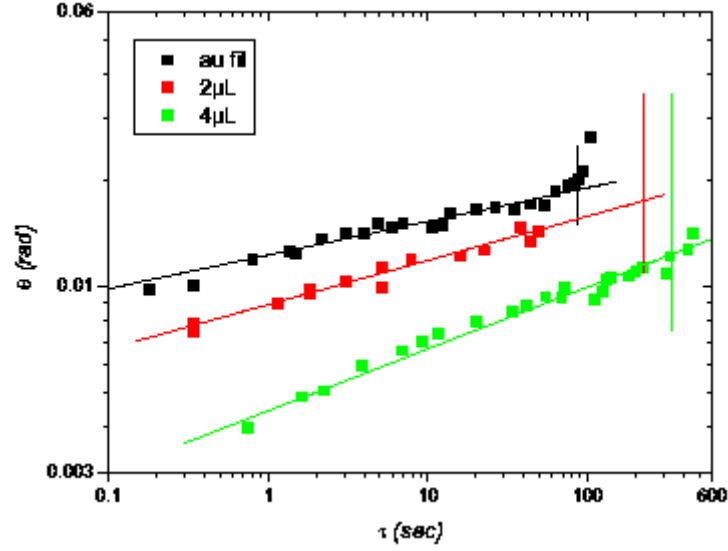


FIG. 2.9 : Angle dynamique pour l'huile silicone légère de viscosité $\eta = 1 \text{ cP}$: $x = 0.095$; 0.125 & 0.175 . Pour les trois gouttes $y = 0.47 \pm 0.01$

En résumé

Nous venons de faire un catalogue des situations dans lesquelles, à ce stade, nous n'avons pas les clefs de compréhension de la dynamique du système. Rappelons que notre travail consiste ici à raffiner un modèle qui est suffisamment précis pour capter la dynamique d'une gouttelette volatile. Pour mémoire, reportons nous à la figure 2.10. Nous avons vu que pour des gouttes de faible volume initial, c'est à dire présentant des angles relativement importants $\Theta_o \gtrsim 0.02 \text{ rad}$ soit $\Theta_o \gtrsim 1^\circ$, la relation $2y + x = 1$ est vérifiée cf FIG.2.10. Nous avons répertorié les valeurs anormales présentées au long de ces dernières pages dans le tableau 2.4.

Octane $y = 0.48 \pm 0.01$				Nonane $y = 0.44 \pm 0.01$			
Θ_o	0.028	0.027	0.022	Θ_o	0.020	0.016	0.015
$x (\pm 0.03)$	0.040	0.065	0.075	$x (\pm 0.02)$	0.10	0.175	0.20
$2y + x$	1.	1.025	1.035	$2y + x$	0.98	1.05	1.08

1. cP $y = 0.47 \pm 0.01$				
Θ_o	0.025	0.02	0.015	0.01
$x (\pm 0.01)$	0.04	0.1	0.125	0.175
$2y + x$	1.	1.06	1.1	1.13

TAB. 2.4 : Résumé des valeurs de x données par l'expériences. Dans les mesures de y aucune variation significative est observée alors que le volume est généralement varié entre $0.04 \mu L$ et $4 \mu L$.

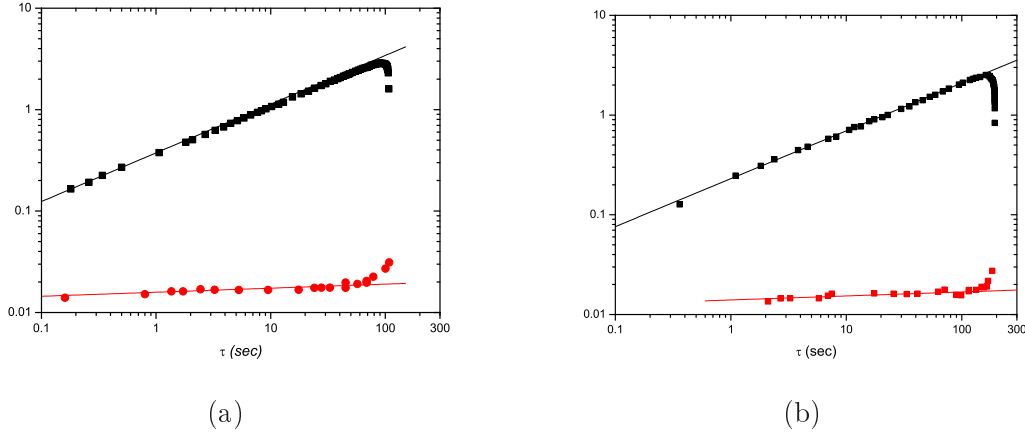


FIG. 2.10 : Mesures de l'angle au point d'inflexion et du rayon pour des gouttelettes de volume donné pour deux différents liquides. Les angles sont relativement importants, la relation $2y + x = 1$ est bien respectée. **(a)** Octane $1\mu L$. Les droites représentent les lois de puissances caractérisées par les exposants $y = 0.48$ et $x = 0.04$; **(b)** 1. cP $0.5\mu L$. Exposants $y = 0.47$ et $x = 0.04$

Conclusion

Les paramètres dynamiques des gouttelettes mouillantes en évaporation ont la particularité de suivre des lois de puissance à la reculée. Il existe un modèle de coin, basé sur l'hypothèse d'une évaporation stationnaire, qui prédit l'existence de ces lois de puissance moyennant une hypothèse sur la forme de l'interface au voisinage de la ligne de contact. La prédiction des exposants est correcte pour les petites gouttes mais non pour les gouttes plus grosses. D'une façon générale, ce modèle ne rend pas bien compte des effets de taille. L'essentiel de ce travail a été d'apporter des éléments d'information sur le comportement des gouttelettes lorsque le volume initial *ie* la taille des gouttelettes est varié.

Nous avons terminé ce chapitre sur l'évidence que la relation $2y + x = 1$ n'est pas toujours respectée. Dans le prochain chapitre nous allons reprendre méthodiquement les hypothèses que nous n'avons pas justifiées afin de comprendre en quoi ce résultat est pertinent dans le problème de la mobilité d'une ligne de contact induite par l'évaporation.

Nous avons affirmé

que le processus d'évaporation est diffusif

que la question du taux d'évaporation peut être traitée en faisant l'hypothèse que la situation est stationnaire

que la goutte est thermalisée par le substrat et, comme elle est plate, l'interface se trouve à une température constante

que l'état de surface du substrat ne joue aucun rôle particulier

Au cours de la régularisation des équations à la ligne de contact, *nous avons supposé*

que la goutte a globalement la forme d'une calotte sphérique

que le raccordement du profil perturbé se fait sur une longueur en a/θ^2 résultant du détail microscopique du raccordement au substrat.

Nous terminerons ce chapitre par une analyse fine du profil adopté par le film de liquide dans la zone de raccordement. Cela nous permettra de mieux définir ce qu'on appelle angle de contact dans notre problème.

Chapitre 3

Considérations expérimentales



Étienne-Jules Marrey

Sommaire

3.1	Guide pratique des expériences	53
3.1.1	Mesure des paramètres dynamiques	53
3.1.2	Liquides employés	54
3.1.3	Préparation des substrats	55
3.2	Le cas débattu de l'eau	57
3.2.1	Un liquide déjà critique sur le plan du mouillage	57
3.2.2	Qu'advient-t-il des dynamiques macroscopiques ?	58
3.3	Retour sur les hypothèses du modèle	60
3.3.1	Faits expérimentaux	60
3.3.2	Retours sur le processus d'évaporation	64
3.3.3	Discussion sur la forme du profil adopté par les gouttelettes	71

3.1 Guide pratique des expériences

3.1.1 Mesure des paramètres dynamiques

Techniques spécifiques de visualisation

L'essentiel de nos mesures sont des mesures optiques. Nous employons pour nos expériences des substrats qui ont la propriété de réfléchir tout ou partie de la lumière incidente. Ces surfaces offrent un fort contraste et il est aisé de voir les films de liquide *cf* FIG.3.1. Nous observons donc les gouttes en réflexion à l'aide de microscopes de large champ et de grande distance de travail afin de ne pas perturber l'atmosphère se trouvant au-dessus de la gouttelette. Pour l'objectif de plus faible grossissement, celui-ci se trouve environ 5 *cm* au dessus de la goutte.

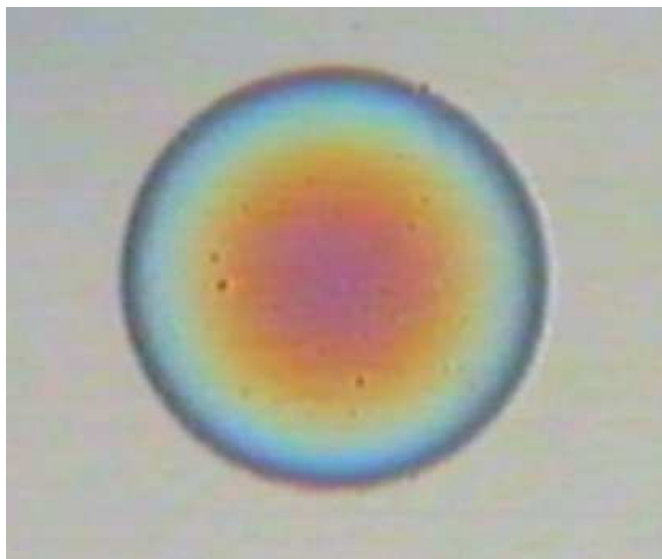


FIG. 3.1 : Goutte extrêmement plate éclairée en lumière blanche faisant apparaître les teintes de newton sur la totalité de l'interface. On voit à la périphérie l'extinction presque totale de la lumière correspondant à une épaisseur de $\simeq 0.1 \mu m$. Largeur de l'image : 4 *mm*.

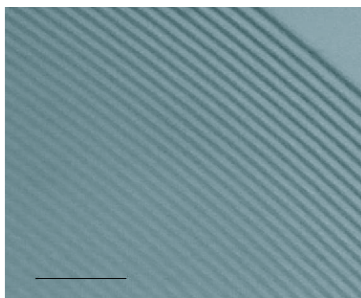


FIG. 3.2 : Franges d'égale épaisseur. La ligne noire représente 100 μm .

Utilisation des techniques d'interférométrie

Pour des films très minces déposés sur une surface réfléchissante, on observe les *teintes de Newton*. Nous avons sur la figure 3.1 l'illustration de ce phénomène : éclairée en lumière blanche on observe une goutte colorée en raison des interférences entre la lumière réfléchiée par la surface de la gouttelette et celle réfléchiée par le substrat. Lorsque le film est éclairé par une lumière monochromatique de longueur d'onde λ et pour une goutte suffisamment plate, on voit les franges d'égale épaisseur *cf* FIG.3.2. L'intensité réfléchiée s'écrit dans le cas où les deux faisceaux qui interfèrent sont de même intensité I_o [BW59] :

$$I = I_o (1 + \cos \delta)$$

où δ correspond à la différence de phase entre les deux faisceaux. Ici, la lumière parcourt deux fois l'épaisseur du film :

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta e$$

avec $\Delta e = 2nh$ la différence de chemin optique, n l'indice optique du liquide et h l'épaisseur du film. Cette fonction présente des minima aux épaisseurs :

$$h_m = \frac{\lambda}{2n} (m + 1/2) \quad \text{avec} \quad m = 0, 1, 2, \dots$$

Les franges d'égale épaisseur sont visibles sur la figure 3.2. Si on introduit la notion d'interfrange Δi comme la distance moyenne entre deux extrema d'intensité, il vient une expression pour la pente locale de l'interface :

$$\theta = \frac{\lambda}{2n\Delta i}$$

Afin d'observer certains détails fins sur les profils expérimentaux, nous avons repris une méthode d'analyse d'image qui consiste à calculer le cosinus inverse de l'intensité lumineuse normalisée de façon correcte afin d'en extraire la différence de marche Δe pixel par pixel.

3.1.2 Liquides employés

Nous n'avons pas réellement de paramètre de contrôle dans nos expériences pourtant, afin de jouer sur l'importance relative des processus, nous pouvons changer de liquide. Pour cela, nous avons étudié essentiellement deux classes de liquides : les alcanes et les huiles silicones légères. Tous ont la propriété d'avoir une ligne de coexistence liquide-vapeur qui passe par la température ambiante. Pour fixer les idées, les alcanes sont des hydrocarbures. Ils sont constitués d'une chaîne

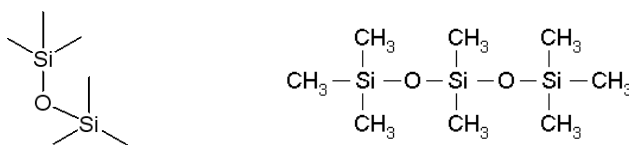


FIG. 3.3 : Formules chimiques des huiles silicone légères de viscosité $\eta = 0.65 \text{ cP}$ (à gauche) & $\eta = 1 \text{ cP}$ (à droite).

linéaire de carbones $-C-$. Parmi ceux que nous étudions, l'hexane (l'alcane le plus léger que nous avons étudié) est fréquemment utilisé en tant qu'essence à briquet. Les huiles silicones légères sont les oligomères des polydiméthylsiloxanes (PDMS) utilisés pour la synthèse de polymères beaucoup plus lourds et beaucoup moins volatils. La faible directivité des liaisons siloxane $-Si-O-Si-$ leur confère une viscosité très faible.

Ces deux classes de liquides ont la particularité de présenter des tensions de surface faibles, variant entre 16 et 23 mN/m . Moyennant un bon nettoyage, il est assez aisé de d'assurer une situation de mouillage total. Les constantes physiques des liquides étudiés parmi lesquels se trouve également l'eau, sont rassemblées en annexes dans le tableau A.1 et A.3 pages 124 et 125.

3.1.3 Préparation des substrats

Les substrats que nous employons sont des plaquettes (wafer) de silicium d'épaisseur $300 \mu m$. Ces substrats sont utilisés dans l'industrie de la microélectronique comme matrice pour les circuits imprimés. Ce sont généralement des monocristaux de silicium que l'on a fait croître par épitaxie et qui sont clivés puis polis. Ils ont ainsi la propriété d'offrir une rugosité faible, celle-ci se situe à l'échelle atomique. À l'interface entre le silicium et l'air, il se forme une couche d'oxyde natif amorphe : stœchiométriquement de la silice. Cette couche se stabilise rapidement à une épaisseur allant de 1.5 nm à 2.5 nm . Elle n'est pas homogène en surface et il y coexiste des groupements *siloxane* ($-Si-O-Si-$) faiblement énergétiques et des groupements *silanol* ($-Si-OH$) hautement énergétiques.

Nettoyage en phase liquide ou en phase gazeuse

Ces surfaces ayant des énergies élevées, elles ont tendance à se salir. Lorsque l'on achète ce genre de substrats, ceux-ci sont encore recouverts d'une huile de rodage et il convient de les nettoyer afin de les rendre mouillables par les liquides que nous étudions. Nos liquides mouillant naturellement la silice, l'objectif premier est simplement de retirer les graisses résiduelles se trouvant à la surface. Une fois les composés organiques retirés de la surface, les groupements silanol, très réactifs, seront accessibles.

On peut classer les protocoles de nettoyage en deux catégories : les nettoyages en phase liquide (les plus courants) et les nettoyages en phase gazeuse (plus lourds). Dans la première catégorie, le plus simple consiste à rincer le wafer de silicium avec un solvant de l'alcool généralement et d'ensuite le sécher à l'aide d'un papier optique. Une méthode plus efficace est le nettoyage *piranha* qui consiste à mélanger de l'eau — oxygénée — et de l'acide ($1/3 H_2O_2 + 2/3 H_2SO_4$).

solvants	<i>piranha</i>	UV-ozone	plasma d'oxygène
S	II	<i>UV-O₃</i>	<i>P-O₂</i>

TAB. 3.1 : Abréviations des méthodes de nettoyage

Ces méthodes ont l'avantage d'être assez simples et peu coûteuses. Elles ont pour inconvénient que, pour terminer le nettoyage, il faut retirer le liquide qui généralement mouille très bien la surface propre. Cette dernière étape est une source importante de contamination.

Pour résoudre ces problèmes de contamination par le solvant, il est préférable d'utiliser des protocoles de nettoyage en phase gazeuse. Nous en avons utilisé deux : le nettoyage UV-ozone et le nettoyage en chambre plasma d'oxygène (ou d'azote). Hormis le fait qu'elles soient onéreuses, l'inconvénient de ces méthodes sont qu'elles ne sont efficaces que pour retirer des traces résiduelles de matériaux organiques. Elles nécessitent une préparation du substrat.

Les trois nettoyages les plus efficaces, c'est-à-dire ceux qui rendent les surfaces mouillables par l'eau sont les nettoyages *piranha* ; UV-ozone et au plasma d'oxygène. Après ces nettoyages, les surfaces sont très propres mais se salissent rapidement. Les surfaces évoluent ensuite sur l'échelle de l'heure car elles sont en train de se polluer comme le montre *U. Delabre* dans sa thèse [Del09]. Pour pallier ce problème de dérive, nous avons toujours fait varier nos paramètres de contrôle de façon aléatoire afin de noyer cette dérive dans l'incertitude expérimentale.

Surfaces greffées

On peut aussi modifier les propriétés de ces substrats. Dans certains cas, nous avons été amenés à greffer une couche de groupements triméthyl $-(CH_3)$ à la surface. Ceci se fait simplement en mettant une surface activée (à l'aide d'un nettoyage $UV-O_3$ par exemple), au contact d'une atmosphère saturée en HMDZ. Attention ! Les silanes sont extrêmement nocifs, il faut les manipuler avec de grandes précautions.

Ce type de greffage a été caractérisé dans le groupe par *N. Fraysse* [Fra91] en traçant une courbe de *Zisman* pour la série d'alcanes homologues. Pour les alcanes, on trouve que la tension de surface critique $\gamma_c = 22.2 \text{ mN/m}$ au dessus de laquelle un alcane ne mouille pas le substrat. Cette valeur se situe entre celle de l'octane et celle du nonane cf TAB.A.1 page 124.

Discussion sur les différentes méthodes de préparation des substrats

À notre connaissance, la seule étude quantitative qui a été menée sur l'effet du choix du nettoyage dans un problème de mouillage a été menée par *Müller-Buschbaum* [MB03]. Cette étude porte sur le démouillage de films de polystyrène sur des wafers de silicium. L'auteur a couplé des observations qualitatives sur le temps de nucléation des zones sèches suivant le nettoyage utilisé à des mesures de réflectivité de la couche de silice aux rayons X . De l'analyse aux rayons X , il ressort que la structure de la couche de silice est affectée par les nettoyages en phase liquide lorsqu'il s'agit d'un nettoyage au *piranha* ou suivant la procédure RCA 1 & 2 (protocoles de nettoyage classiques similaires au *piranha* employant des acides forts).

D'une part, la densité de la couche de silice diminue après le nettoyage ce qui s'interprète en terme d'apparition de défauts dans la couche (l'acide ronge le substrat) et d'autre part, la proportion des groupements *siloxane* et *silanol* décelables aux rayons X s'en trouve altérée. Par ailleurs, *Müller-Buschbaum* montre également que les nettoyages en phase gazeuse ne modifient pas les propriétés d'oxyde natif. Par conséquent, il faudra prendre certaines précautions dans l'interprétation des dynamiques de liquides présentant des interactions physico-chimiques fortes avec la silice comme par exemple, l'eau.

Sommaire

3.1	Guide pratique des expériences	53
3.2	Le cas débattu de l'eau	57
3.3	Retour sur les hypothèses du modèle	60

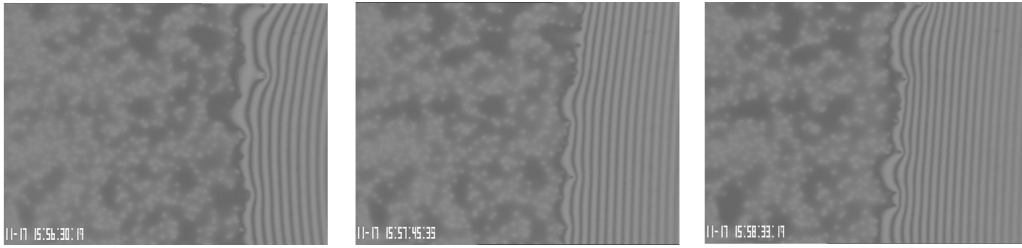


FIG. 3.4 : Eau sous atmosphère saturée déposée sur un wafer piranisé. L'angle de contact est inférieur à 1° . Largeur de l'image : 0.5 mm.

3.2 Le cas débattu de l'eau

Le modèle de *M. Ben Amar* est, à notre connaissance, le seul capable de prédire des dynamiques de gouttelettes avec des angles de contact qui augmentent ou diminuent en cours de rétraction selon le liquide utilisé. Ce modèle intègre donc le comportement de l'eau dans une image globale de gouttelettes mouillantes en évaporation. Plusieurs groupes ont mesuré avec l'eau un exposant $y \gtrsim 1/2$ mais, il a longtemps été supposé que ce comportement était lié à un artefact.

3.2.1 Un liquide déjà critique sur le plan du mouillage : *Sensibilité au nettoyage et au choix du substrat*

L'eau est un liquide qui présente une cohésion très forte entre les molécules notamment en raison de la présence des liaisons hydrogènes et de la forte polarisabilité de la molécule. Les propriétés d'équilibre des films minces (*eg* la pression de disjonction) s'en trouvent modifiées si on les compare à celles de liquides modèles comme les alcanes par exemple. L'une des premières vérifications faite par *C. Poulard* au cours de sa thèse a été de prouver que, qualitativement, le comportement de l'eau en évaporation, à savoir un exposant $y \gtrsim 1/2$, n'était lié ni au choix du substrat ni au choix du nettoyage. Il a montré que l'eau présente cette particularité à la reculée qu'elle soit déposée sur du mica ou sur des wafers de silicium nettoyés au *piranha*, à l'*UV-O₃* ou au mélange sulfochromique.

En plus des interactions spécifiques avec les substrats, l'eau est un liquide de tension de surface particulièrement élevée. Comme nous l'avons souligné précédemment, cela a pour conséquence que les situations où l'eau mouille totalement un substrat sont rares. Il suffit de remarquer dans

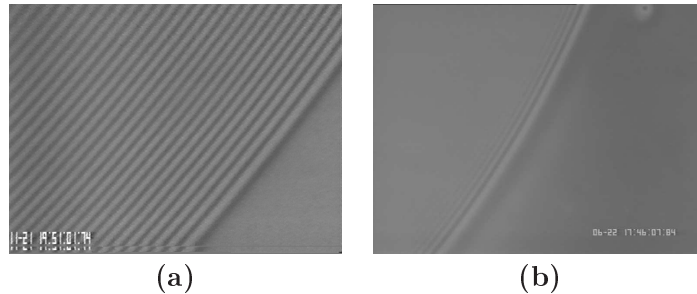


FIG. 3.5 : Images de lignes de contact. (a) Nonane en présence de sa vapeur saturée. La goutte est stabilisée depuis près d'une heure. (b) Eau sur wafer *P-O₂*, ici la goutte s'étale sur un film épais sans défaut. Largeur des images : 1 mm.

notre cuisine la promptitude d'un film d'eau à démouiller d'un verre juste lavé. La question du nettoyage est par conséquent un point critique des expériences qui a une double facette d'une part, il faut correctement préparer les substrats et d'autre part, il convient d'éviter les pollutions extérieures.

Afin de compléter les remarques de Müller [MB03], nous avons choisi d'estimer la qualité d'un protocole en observant l'état de la ligne de contact d'une goutte d'eau sous une atmosphère saturée. Dans cette situation, il est possible d'atteindre des angles extrêmement faibles.

L'image d'une ligne de contact en présence d'une atmosphère saturée est assez difficile à obtenir puisqu'il est nécessaire de coiffer le substrat et cette manipulation supplémentaire est une source de pollution très grande. Les images que nous allons présenter ici sont les illustrations typiques des situations que l'on peut rencontrer. La figure 3.4 est l'image de la ligne de contact d'une goutte d'eau qui a été déposée sur un wafer piranisé en présence d'une atmosphère saturée. On se trouve ici en fin de phase d'étalement. La gouttelette est déposée depuis près d'une heure et la vitesse de la ligne de contact n'est plus que d'environ $\sim 1 \mu\text{m/s}$. L'angle mesuré à la ligne de contact est inférieur à 1° . La goutte est en train de s'étaler sur un film épais (zone noire) mais, on remarque des défauts de mouillage (points blancs) sur lesquels la ligne de contact s'accroche très légèrement. Ils sont espacés d'une distance typique de $10 \mu\text{m}$ et le piégeage n'est pas assez fort pour bloquer la ligne de contact. Cette image est à opposer aux figures 3.5.(a) et 3.5.(b) desquelles ces défauts sont absents. Sur la figure 3.5.(a), nous voyons la ligne de contact d'une goutte de nonane, le liquide le plus critique après l'eau sur le plan du mouillage et sur la figure 3.5.(b), se trouve la ligne de contact d'une goutte d'eau sur un wafer nettoyé au plasma d'oxygène ($P\text{-O}_2$). Cette goutte s'étale sur un film épais sans défaut. Pour les raisons pratiques citées plus haut, cette dernière image est une image transitoire mais, du fait que cette situation a été observée plus aisément, on suspecte que les nettoyages en phase gazeuse sont de meilleure qualité.

3.2.2 Qu'advient-il des dynamiques macroscopiques ?

Nous avons remarqué que le choix de nettoyage peut avoir des effets fins sur les dynamiques. C. Poulard [Pou05] a montré que sur wafer piranisé, l'eau présente un comportement pathologique dans les dernières secondes de la dynamique, lorsque la goutte devient très plate (de l'ordre du micron) cf FIG.3.6.(a). Les gouttelettes se déforment au niveau de la ligne de contact et les interactions avec le substrat jouent clairement un rôle sur la dynamique globale. Ceci se traduit par un ralentissement dans la décroissance du rayon car la gouttelette se vide alors dans un film mouillant. Le temps de disparition de la gouttelette t_o s'en trouve modifié et c'est pourquoi, les points du rayon s'écartent dans les derniers instants de la loi d'échelle observée durant le reste de la rétraction. Tant que la goutte peut être considérée comme étant uniquement contrôlée par ses propriétés macroscopiques (ie pour $\tau \gtrsim 1 \text{ sec}$), on mesure un exposant $y \sim 0.6$. Il est intéressant de remarquer que cet effet disparaît totalement pour les gouttes déposées sur les wafers nettoyés au plasma d'oxygène cf FIG.3.6.(b). On n'observe aucune explosion et la loi de puissance est vérifiée jusqu'à la disparition de la gouttelette $\tau = 0$ ce qui corrobore nos observations sur l'effet du nettoyage.

Les commentaires sur ces courbes (FIG.3.7) sont trop nombreux pour tous être exprimés ici, nous ferons référence à ces courbes plus tard dans le manuscrit. Cependant, la question de la mouillabilité du substrat restant latente, nous avons comparé les dynamiques d'octane entre les gouttes déposées sur un wafer nu et celles déposées sur un wafer partiellement greffé *hmdz* cf FIG.3.8. Les dynamiques étant identiques alors que le wafer greffé est en limite de mouillage, nous concluons que les effets observés sur l'eau ne sont pas liés à la proximité d'une transition de mouillage.

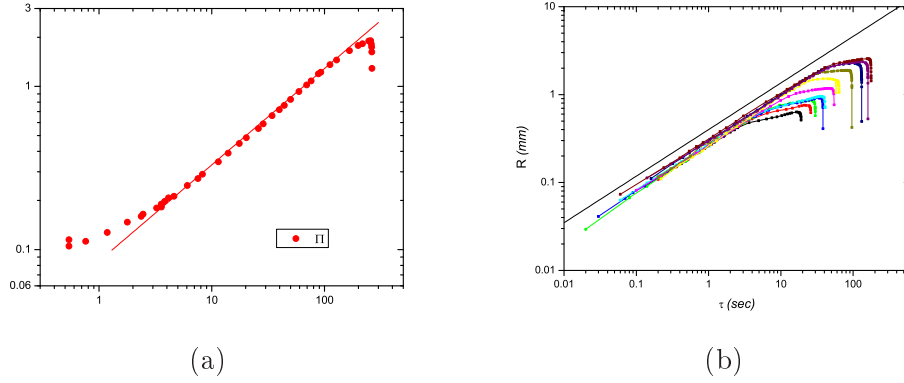


FIG. 3.6 : Courbes du rayon en fonction de l'intervalle de temps avant disparition pour l'eau. Représentation logarithmique. (a) : Courbe typique obtenue sur un substrat nettoyé au mélange *piranha* II. (b) : Courbes récentes obtenues sur des surfaces nettoyées au plasma d'oxygène $P-O_2$.

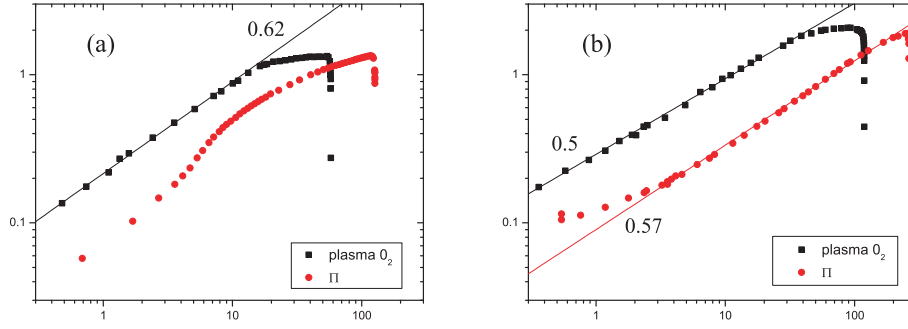


FIG. 3.7 : Comparaison du nettoyage II en phase liquide aux nettoyages en phase gazeuse. **en haut :** Comparaison au nettoyage $P-O_2$ pour deux volumes initiaux différents (a) : $V_i = 0.1\mu L$ (b) : $V_i = 0.3\mu L$. Nous ne comprenons pas l'origine du comportement pathologique des petites gouttes avec nettoyage II.

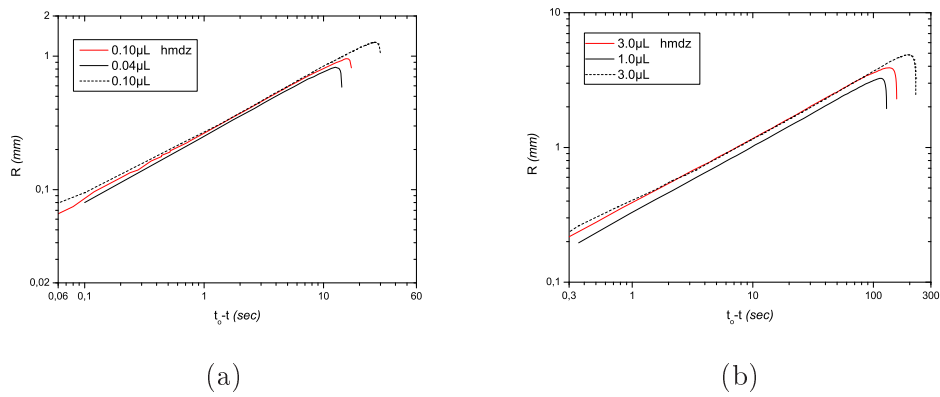


FIG. 3.8 : Comparaison entre les dynamiques de gouttelettes d'octane durant la rétraction sur un wafer partiellement greffé *hmdz* (rouges) à celles sur wafer II (noires). On voit que le paramètre d'étalement ne semble pas déterminer l'exposant de la rétraction, $y = 0.48 \pm 0.01$. *nb* La gouttelette se trouve en situation de mouillage total dans les deux cas.

Sommaire

3.1	Guide pratique des expériences	53
3.2	Le cas débattu de l'eau	57
3.3	Retour sur les hypothèses du modèle	60

3.3 Retour sur les hypothèses du modèle : *Consistence des résultats*

Nous entamons ici une discussion rigoureuse des hypothèses que nous avons formulées dans l'élaboration du modèle de gouttelettes volatiles.

RAPPEL : Lors du développement du modèle d'évaporation de gouttelettes mouillantes, nous avons fait l'hypothèse que l'évaporation est un processus diffusif stationnaire et isotherme. Par simplicité, nous avons par ailleurs fait l'hypothèse que les gouttelettes adoptent la forme d'une calotte sphérique ce qui implique que l'on néglige l'effet de la gravité (qui a tendance à aplatir les gouttelettes) et les effets de déformation d'origine hydrodynamique (écart à la calotte sphérique qui n'est un profil d'équilibre qu'en situation de mouillage partiel). Le modèle est un modèle de coin ce qui signifie que l'on fait une hypothèse forte sur la forme de l'interface au niveau de la ligne triple.

Il y a donc deux types d'hypothèse : des hypothèses sur le processus d'évaporation et des hypothèses sur le raccordement du film liquide au substrat, directement liées au modèle que nous employons. Dans ce chapitre, nous allons revoir ces hypothèses une à une mais avant cela, voyons ce que nous indique l'expérience.

3.3.1 Faits expérimentaux

3.3.1.a Évidence d'inhomogénéités : *gradients thermiques dans des films et des gouttes*

Nous avons vu au chapitre 1 que l'interface doit nécessairement refroidir sous l'action de l'évaporation¹, ce refroidissement peut avoir des conséquences importantes sur la structure des flux hydrodynamiques dans un film étendu de liquide volatil. Dans le cas d'un film épais étendu *ie* sans effet de bord, qui s'évapore, la situation est instable en ce qui concerne l'apparition d'instabilités convectives dans le liquide [BBA66, BH82, CSR83]. On observe alors préférentiellement l'apparition de convection de type *Marangoni* (on parle aussi de convection thermo-capillaire) dont le moteur est la variation de la tension de surface lorsque la température de l'interface diminue. Ce type de convection s'oppose à la convection qualifiée de convection *Rayleigh-Bénard*, provoquée par la dilatation du liquide lorsque la température augmente. Cette seconde forme d'instabilité apparaît généralement pour des variations de température bien plus importantes que la première. Nous ne nous y intéresserons donc pas ici.

¹ Pour mémoire, nous avons présenté au chapitre 1 les travaux de *Hu & Larson* portant sur la résolution numérique du champ de température dans une goutte d'eau s'évaporant sur une lame de verre. Les variations de température sont typiquement de l'ordre de $\sim 0.01^\circ\text{C}$ et nous avons trouvé le même ordre de grandeur à l'aide d'un calcul simple voire simpliste. Les simulations donnent un gradient thermique ce que ne donne pas le calcul simple. Celui-ci est de d'environ : $\nabla T \simeq 20\text{ K/m}$ avec un taux d'évaporation qui diverge à la ligne de contact mais, nous avons conclu de la conductivité thermique élevée des substrats que nous employons que les gradients thermiques ne sont pas ce qui gouverne les dynamiques.

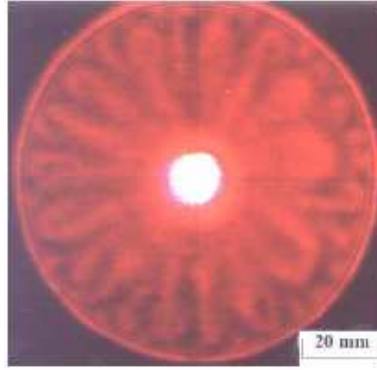


FIG. 3.9 : Image par ombroscopie d'une goutte de fréon s'évaporant sur un substrat de verre recouvert d'une fine couche d'Aluminium qui ne change pas les propriétés thermiques du substrat. Les extrema d'intensité lumineuse correspondent à des extrema de densité (d'indice optique) *ie* de température. Tiré de [CZY03]

Pour chercher à observer des rouleaux de convection, il convient donc de s'intéresser aux liquides très volatils et ceci pour deux raisons, d'une part le terme moteur (l'évaporation) est intense et d'autre part, ces liquides ont tendance à présenter des angles de contact *ie* des épaisseurs importantes. Les effets se cumulent donc. On peut citer à ce sujet les travaux de *Zhang, Yang* et *Chao* [ZY82, ZY83, CZ01, CZY03] qui ont mené des expériences de visualisation des écoulements de convection au sein de gouttelettes de fréon notamment *cf* FIG.3.9. Pour ce faire, il utilisent les techniques classiques d'ombroscopie qui reposent sur les variations d'indice du liquide avec la température. Ici, n'apparaissent que les hétérogénéités de température que l'on relie à la structure des écoulements. Les instabilités spectaculaires visibles sur la figure 3.9 sont observées dans le cas du fréon extrêmement volatil, médiocre conducteur thermique et très peu visqueux. Nos liquides sont beaucoup moins pathologiques.

Dans le cadre de nos expériences, des instabilités convectives sont fugitivement observables avec l'hexane au moment de l'extension maximale, lorsque l'angle de contact est encore relativement important. Nous avons cependant été confrontés à un comportement très singulier. Nous avons reporté sur la figure 3.10 les images d'une goutte d'hexane s'évaporant sur un wafer un

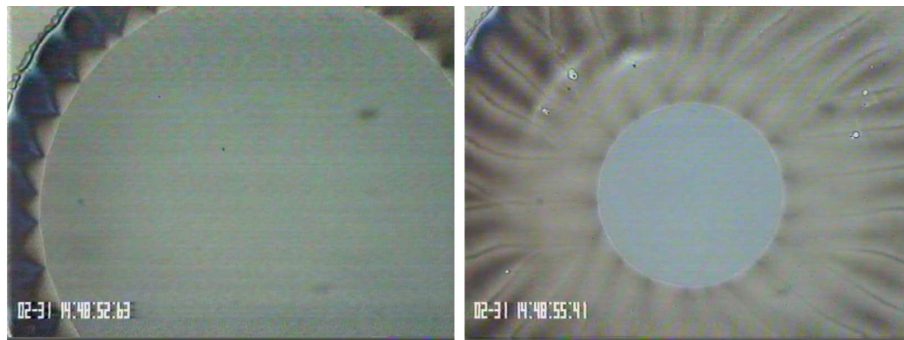


FIG. 3.10 : Mise en évidence de rouleaux de convection dans l'hexane sur un wafer partiellement greffé *hmdz*. **Gauche** peu après l'extension maximale ; **Droite** rétraction. La photo étant prise un 31 février cela lui confère un caractère exceptionnel. Taille de l'image ~ 2.5 mm.

peu greffé *hmdz*. Nous ne comprenons pas bien la façon anormale dont le liquide interagit avec la couche greffée (il reste clairement piégé dedans) mais, ce que l'on voit, c'est qu'un film épais est laissé sur le substrat après que la ligne de contact ait reculé. La première photo est prise peu après l'extension maximale et la seconde plus tard au cours de la phase de rétraction. Les irrégularités dans l'épaisseur du film sont dues à l'existence de rouleaux de convection orthoradiaux. On peut voir sur la photo de gauche que ces rouleaux perturbent la forme de l'interface au niveau de la ligne de contact et ont pour effet de produire de légères indentations au niveau de celle-ci. Les traces laissées sur le film sont en quelque sorte un diagramme spatiotemporel de la position des rouleaux. Les fusions entre rouleaux (jonction de lignes) sont la preuve que la situation ne peut pas être, ici, considérée comme stationnaire.

L'existence d'instabilités convectives est gênante conceptuellement lorsque l'on fait l'hypothèse que la goutte est homogène et à symétrie cylindrique. Toutefois, ces écoulements sont isotropes : il n'y a pas de direction privilégiée et on observe une structuration en cellules convectives. Cela veut dire qu'en moyenne, le flux moyen associé à ces instabilités est nul. Il se pourrait donc que la convection à proprement parler n'ait qu'un effet faible sur la dynamique des gouttelettes. Ainsi, la dynamique de rétraction de la goutte de la figure 3.10 est normale avec une valeur de γ proche de celle mesurée sur wafer qui n'aurait pas été greffé. Les images comme celles de la figure 3.10 sont exceptionnelles, les liquides offrant un angle de contact plus faible étant bien plus tranquilles. Par contre, il peut y avoir un autre type d'hétérogénéité ayant comme caractéristique essentielle de présenter une direction privilégiée.

MOTS CLEFS : CONVECTION ; GOUTTE ; ANGLES FORTS ;

Gradients dirigés

Aux temps très courts, c'est à dire immédiatement après déposition de la gouttelette sur le substrat, le liquide n'a pas le temps de se thermaliser avec le substrat et le profil de température est essentiellement déterminé par la quantité de chaleur emportée par l'évaporation. Comme le taux d'évaporation est plus important au niveau de la ligne de contact, celle-ci est plus froide que le sommet. Il s'ensuit, comme la tension superficielle des liquides usuels augmente lorsque la température diminue, que l'interface doit subir un petit cisaillement local dirigé vers l'extérieur.

C'est ce que montre la figure 3.11. Cette image est le détail d'une ligne de contact en cours d'étalement. Il se forme de façon transitoire des instabilités typiques des écoulements provoqués par un gradient dirigé de tension de surface près d'une ligne de contact. On peut citer sur ce sujet la thèse de *X. Fanton* [Fan98] effectuée au sein du groupe.

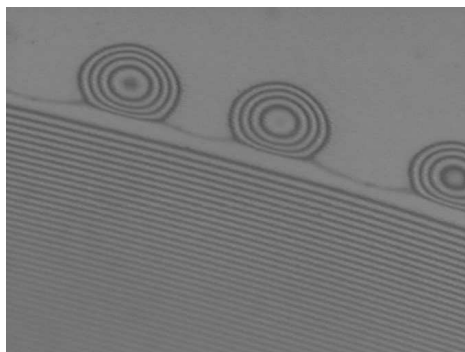


FIG. 3.11 : Goutte d'octane à l'étalement. Détail de la ligne de contact. Les digitations observées sont typiques d'écoulements provoqués par des gradients dirigés de tension de surface. Taille de l'image ~ 1 mm.

La présence de gradients de tension de surface près de la ligne de contact est indiscutable dans les premiers instants des dynamiques des gouttelettes. Toutefois, ces digitations disparaissent systématiquement au moment de l'extension maximale, étape de durée suffisamment longue pour que l'on puisse supposer que la gouttelette est alors thermalisée avec le substrat. Nous avons effectivement trouvé des temps caractéristiques pour l'établissement d'un profil stationnaire de température à l'intérieur de la goutte de l'ordre de $\sim 1/10^e$ sec ce qui est un temps très court mais l'estimation nécessite que la ligne de contact soit immobile *cf* TAB.1.2. Au niveau de la ligne de contact, le liquide est certainement thermalisé par le substrat dès que la goutte se stabilise autour de son extension maximale.

Pour étudier l'incidence de ces gradients, il faudra donc faire une analyse quantitative des dynamiques à l'étalement. Ce sera fait un peu plus loin au chapitre 4.1.

MOTS CLEFS : HÉTÉROGÉNÉITÉS ; ÉTALEMENT ;

3.3.1.b Fluctuations de l'atmosphère à l'extension maximale

Pour les gouttes les plus grosses, il arrive d'observer des fluctuations à la ligne de contact déjà mentionnées par *C. Poulard* [Pou05]. Les dimensions caractéristiques du système étant plus grandes, les temps caractéristiques associés aux processus diffusifs dans l'atmosphère augmentent également et on observe ce qui s'apparente à des cycles évaporation-condensation, couplage entre la goutte et l'atmosphère particulièrement efficace au niveau de la ligne de contact. Ces fluctuations sont visibles à l'extension maximale lorsque la goutte est grosse mais, elle disparaissent en phase de rétraction.

3.3.1.c Instabilité de ligne de contact à la reculée

L'eau est un liquide particulier car la présence de convection engendrée par l'évaporation du liquide reste sujet à controverse [BBA66, BH82, CSR83, SPF02, WD04, WS01] : de nombreux expérimentateurs s'accordent pour dire qu'un film d'eau reste stable dans des situations où l'on devrait observer de la convection.

Par ailleurs, *C. Poulard* a rapporté l'existence d'une instabilité qui prend place au niveau de la ligne de contact d'une gouttelette d'eau. Cette instabilité a été observée fugitivement dans le cas de l'heptane au voisinage de l'extension maximale et a été attribuée à un effet thermique. Pour des gouttes d'eau suffisamment petites (nous permettant ainsi d'utiliser un grossissement légèrement plus important que d'habitude), il nous a été possible sur un wafer II d'observer cette instabilité s'établir sur l'intégralité de la ligne de contact tout en étant capable de mesurer la valeur du rayon *cf* figure 3.12 et il semblerait que les dynamiques du rayon en soient affectées d'une façon non triviale. L'eau est à l'évidence un système qui présente une richesse physico-chimique.

MOTS CLEFS : INSTABILITÉ DE LA LIGNE DE CONTACT ; RÉTRACTION ;

Conclusion partielle sur l'observation d'hétérogénéités

Nous avons de fait restreint notre étude aux liquides les moins critiques en ce qui concerne les signes apparents d'hétérogénéité que nous venons de mentionner (octane, nonane, huiles silicone de viscosité 0.65 cP et 1 cP). Nous avons privilégié les angles de contact faibles car tout nous indique que cette situation n'est pas critique du point de vue de l'apparition de gradients thermiques.

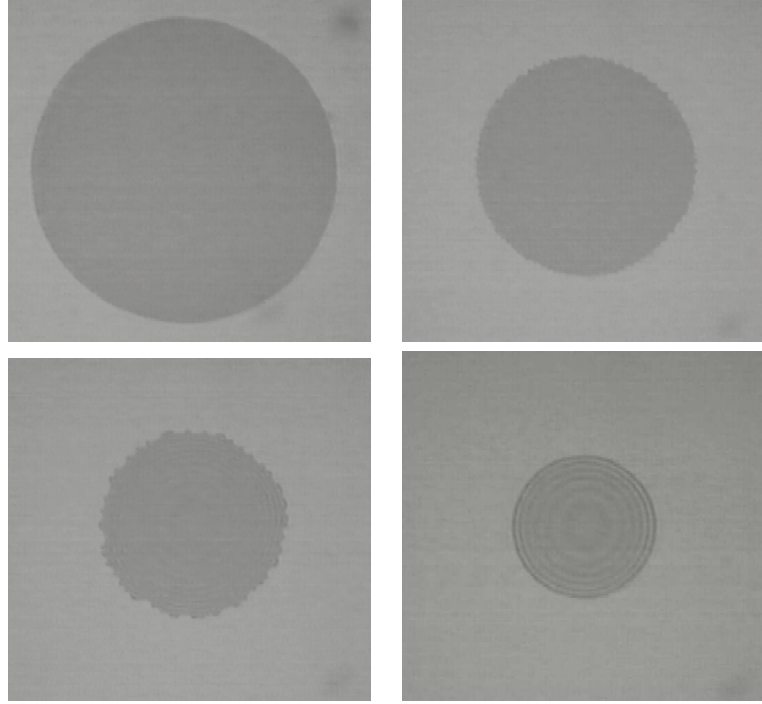


FIG. 3.12 : Image rare de l'instabilité à la ligne de contact sur l'eau. Base de l'image $\sim 2.5mm$. Les images sont prises à t ; $t+45''$; $t+55''$; $t+60''$. Nettoyage II.

3.3.2 Retours sur le processus d'évaporation

3.3.2.a Rôle d'une possible convection dans l'atmosphère

L'eau est le seul liquide parmi ceux que nous étudions dont la vapeur est plus légère que l'air. La phase gazeuse se trouvant au-dessus d'une gouttelette d'eau qui s'évapore est donc potentiellement instable vis-à-vis de l'apparition de courants de convection dans l'atmosphère. Cela aurait des conséquences dramatiques sur la validité de notre analyse car la relation fondamentale, découlant d'un modèle diffusif de l'évaporation, $dV/d\tau \propto R$ ne serait pas applicable dans le cas de l'eau.

Nous sommes ici confrontés à une question qui est similaire au problème des instabilités de *Rayleigh-Bénard*. Si l'on chauffe "suffisamment" un liquide par en-dessous, il se met en place des rouleaux de convection parce que le liquide du bas, plus chaud et donc moins dense, subit une poussée par le fluide environnant qui est dirigée vers le haut. Arrivé en surface, le liquide se refroidit. Il s'alourdit et coule à nouveau entraînant ainsi l'apparition de mouvements réguliers de circulation interne dans la liquide. Dans ce cas, on peut facilement formuler un critère caractérisant la stabilité du système *eg* [GHP01]. Il s'agit de comparer le temps d'ascension d'un élément de liquide sous l'action de la poussée d'Archimède au temps nécessaire à la diffusion pour lisser les homogénéités. Le rapport de ces deux temps est ce qu'on appelle le nombre de Rayleigh :

$$Ra = \frac{T_{diffusion}}{T_{ascension}}$$

La situation est d'autant plus instable que le nombre de Rayleigh Ra est grand. En basant notre analyse sur celle de ces instabilités convectives, il est possible d'estimer un nombre de Rayleigh Ra transposé à notre situation \mathcal{Ra} .



FIG. 3.13 : Panaches industriels (au milieu : Photographie aérienne prise au dessus de la centrale de St Laurent des eaux, le 26 octobre 2004 au matin Photographie : Pierre Thomas.) et un cumulonimbus. Photos tirées du web.

Supposons que, pour une raison ou pour une autre, un élément de vapeur de volume dV suive une ascension d'une hauteur ΔL et cherchons à estimer le temps caractéristique associé à cette ascension. Ce temps est donné par :

$$T_{ascension} = \frac{\Delta L}{V_a}$$

où V_a est la vitesse de l'élément de fluide. Le nombre de *Prandtl* $Pa = \nu/D_T$ permet de déterminer l'allure des profils de vitesse et de température. Ici, ν est la viscosité cinématique de l'air et D_T est la diffusivité thermique, ce nombre est propre au liquide étudié. Ce nombre possède un équivalent dans notre situation qui est le nombre de *Schmidt* : $Sc = \nu/D_m$. Le calcul nous donne dans notre situation expérimentale $Sc \sim 10$. Ce nombre est grand, la quantité de mouvement diffuse plus rapidement que la masse, on peut donc considérer que le profil de vitesse est stationnaire. La vitesse d'ascension de l'élément de fluide de volume dV peut être estimée à l'aide de la formule de Stokes pour la force de trainée exercée sur une sphère de rayon R_{car} :

$$F_S = 6\pi\eta R_{car} V_a$$

où η est la viscosité dynamique de l'air et $R_{car} \simeq dV^{1/3}$ l'extension caractéristique de l'élément de volume perturbé. Par ailleurs, la force déstabilisante, la poussée d'Archimède, prend la forme :

$$F_A = \Delta\rho dV g \approx \left(\frac{d\rho}{dz}\Delta L'\right) R_{car}^3 g$$

Cette force est associée aux variations de densité de la vapeur provoquées par le transport diffusif dans la phase gazeuse. En première approximation, le profil de densité est de gradient constant près de l'interface. Il vient finalement un temps caractéristique associé à l'ascension d'un élément de fluide de volume dV sur une hauteur ΔL (avec $\Delta L \approx \Delta L'$) :

$$T_{ascension} \approx \frac{6\pi\eta}{d\rho/dz \cdot g R_{car}^2}$$

Par ailleurs, pour un processus diffusif, d'éventuelles homogénéités d'extension R_{car} se lissent sur une échelle de temps :

$$T_{diffusion} \approx \frac{R_{car}^2}{D_m}$$

Et on arrive finalement à la formulation d'un nombre de Rayleigh transposé au problème de la convection dans l'atmosphère dans laquelle apparaît la taille caractéristique de l'élément de fluide qui est perturbé. Retenons, ici, que les perturbations les plus instables sont celles qui

s'opèrent sur les plus grandes échelles. Cette échelle de longueur est bornée par la dimension de la gouttelette. En supposant $R_{car} \simeq R$ avec R , le rayon de la gouttelette

$$\mathcal{Ra} \approx \frac{d\rho}{dz} \cdot \frac{R^4}{D_m \eta}$$

Par ailleurs, nous avons vu au chapitre 1 qu'il est possible de relier les gradients de densité verticaux au taux d'évaporation par la relation suivante² :

$$\frac{d\rho}{dz} \approx \frac{\rho_{sat}}{R}$$

On trouve finalement l'expression d'un nombre sans dimension assimilable à un nombre de Rayleigh, qui décrit la stabilité de l'atmosphère au dessus d'une goutte qui s'évapore

$$\mathcal{Ra} \approx \frac{\rho_{sat} g R^3}{D_m \eta}$$

Pour une goutte millimétrique : $\mathcal{Ra} \sim 1$ mais, ce nombre croît comme le cube de la taille caractéristique du système ! Cette valeur doit être comparée à la valeur critique Ra_c de l'apparition des instabilités pour un liquide chauffé par en-dessous confiné entre deux plaques rigides : $Ra \sim 1708$ [GHP01]. Il est donc légitime de soulever la question de la présence de convection dans l'atmosphère mais, rassurant de constater que nos gouttes restent relativement loin des conditions critiques.

MOTS CLEFS : CONVECTION ; PROCESSUS D'ÉVAPORATION ;

Prenons nos distances

Les mesures d'angle de contact de l'eau sont compliquées car elles nécessitent d'employer des objectifs de microscope avec un fort grossissement. Cela veut dire également que l'on est obligé d'approcher l'objectif très près de la goutte (de 2 à 20 mm suivant l'objectif) et que par ailleurs, on doit régulièrement déplacer le substrat afin de conserver la ligne de contact dans le champ du microscope. Sachant que cela nécessite d'apporter suffisamment de lumière afin d'observer les franges d'interférence, il est en plus probable que l'on chauffe le liquide dans la zone observée si l'on ne dispose pas un bon filtre anti-calorique sur le chemin optique du microscope. Cela s'ajoutant aux problèmes de nettoyage inhérents au cas de l'eau, nous avons un moment eu des problèmes de reproductibilité en ce qui concerne les mesures d'angle de contact de l'eau sur wafer.

Un début de solution pour s'affranchir de ces effets gênants serait de 'reculer' l'objectif. Au lieu de cela, nous avons considéré que les gouttelettes d'eau reposant sur des substrats réfléchissants se comportent comme un dioptré dont il est possible, connaissant son indice optique, de mesurer les propriétés géométriques. Pour ce faire, il suffit d'envoyer un faisceau collimaté sur la gouttelette perpendiculairement au substrat et de mesurer la taille de la tache réfléchie. Connaissant la distance à laquelle se trouve l'écran, il est possible d'en extraire la courbure de la gouttelette et d'en déduire l'angle de contact si cette dernière est suffisamment importante. Cette solution est parfois utilisée pour la mesure d'angle de contact en situation de mouillage partiel (les gouttes sont statiques) et on peut en trouver les détails dans la littérature, par exemple *Allain et al.*

² Eq.1.6page 13

[AAR85]. Toutefois, elle n'est pas applicable directement à notre système car la courbure des gouttelettes est très faible. Afin de permettre des mesures précises, nous avons élaboré un montage optique permettant de mesurer dans un même temps la taille de la tache de lumière réfractée par la gouttelette. Les gouttelettes sont en effet à la fois un miroir et une lentille. Cela apportant une information supplémentaire sur le système, il nous est alors possible de remonter simultanément aux valeurs prises par le rayon et l'angle de contact sans aucune hypothèse sur la forme adoptée par la gouttelette. Nous reportons le détail du montage en appendice car cela nous écarterait de notre propos *cf* appendice D.

Dans notre situation, cette méthode présente le double avantage suivant : d'une part, il n'y a pas d'objectif au dessus de la goutte, ce qui évite de perturber l'atmosphère au-dessus de la ligne de contact et d'autre part, l'angle calculé est en fait moyenné sur la ligne de contact, ce qui a l'avantage de limiter l'erreur liée à d'éventuelles inhomogénéités du substrat. Ce montage a été le premier donnant des mesures d'angles reproductibles pour l'eau et d'ailleurs, ce sont ces mesures qui sont représentées pour l'eau sur la figure 2.3 (chapitre 2 page 38).

MOTS CLEFS : CONVECTION DANS L'ATMOSPHÈRE ; PROCESSUS D'ÉVAPORATION ;

Retournons la gravité

Savino et al. ont abordé la question de l'effet de la convection sur l'évaporation d'une gouttelette pendante [SPF02]. Par ailleurs, la convection est invoquée par *Bonn et al.* comme étant à l'origine du comportement original de l'eau [SBRB06] et nous n'avons à ce stade apporté qu'une réponse théorique à la question de la convection dans l'atmosphère puisque si elle existe, ce n'est pas grâce à notre montage que nous allons l'empêcher. Cette situation est donc inévitable à moins... que l'on retourne la gravité. Ce n'est pas une chose aisée mais, on peut tricher un peu. La figure 3.15 rassemble les mesures de rayon que l'on a effectuées pour des gouttelettes suspendues sous un wafer, l'observation s'effectuant maintenant par dessous.

Dans cette nouvelle situation, l'eau se trouve dans une situation stable et les gouttes d'alcanes, dont la vapeur est plus dense que l'air, se trouvent dans une situation franchement instable. En effet, l'octane étant une molécule bien plus grosse que la molécule d'eau, le nombre de Rayleigh Ra que l'on peut calculer est supérieur à celui que l'on peut calculer pour une goutte d'eau à l'endroit. Ce que nous montre cette expérience simple, c'est bien que, si la convection dans l'atmosphère reste possible, celle-ci n'est en tout cas pas assez intense pour affecter la dynamique de rétraction des gouttelettes d'eau (ou d'octane à l'envers). Cette analyse nous permet toutefois

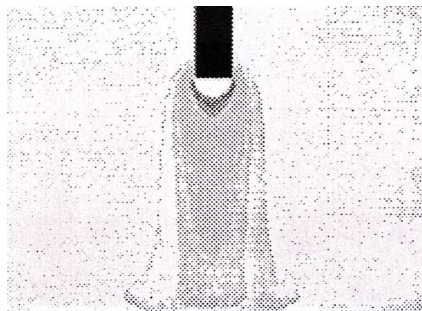


FIG. 3.14 : Pression partielle en niveau de gris autour d'une goutte pendante d'octane (demi sphère en haut de l'image) en train de s'évaporer. Le calcul numérique du champ de concentration dans l'atmosphère tient compte ici de la convection. *Tiré de* [SPF02]

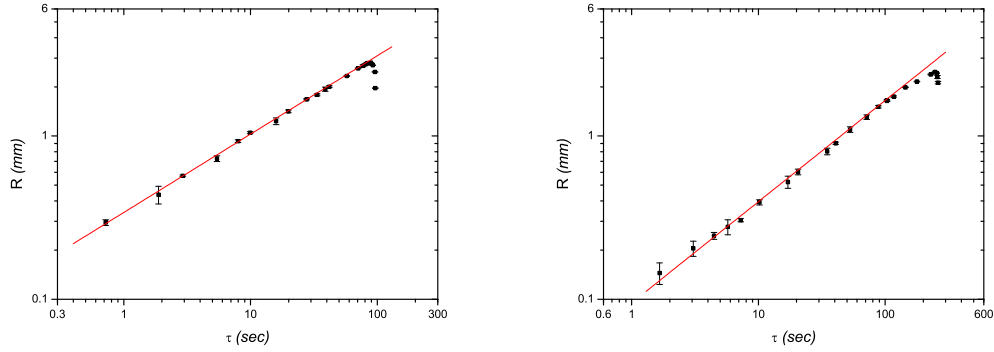


FIG. 3.15 : Représentation logarithmique des courbes d'évolution du rayon en fonction de l'intervalle de temps avant disparition pour des gouttelettes suspendues au substrat. **gauche :** Octane sur wafer II ; **droite :** Eau sur wafer II. La mesure des exposants en cours de rétraction donnent pour l'octane : $y = 0.48$ et pour l'eau : $y = 0.62$ compatible avec les valeurs des figures 2.2 et 3.6 .

d'interpréter les fluctuations de la ligne de contact observées à l'extension maximale avec les plus grosses gouttes (détaillées § 3.3.1 de ce chapitre). Dans notre cas, il serait plus raisonnable de parler de panaches puisqu'il n'y a aucune raison pour qu'apparaisse une recirculation. Nous pensons que ces panaches sont un petit effet local, sans influence sur la dynamique du système.

3.3.2.b L'évaporation, ici un processus diffusif ?

Premier test sur le processus d'évaporation :

Validité de la relation $dV/d\tau \propto R$

Rappelons que si l'évaporation s'effectue suivant un processus diffusif, le taux de variation de volume est proportionnel au rayon de la gouttelette et non pas à sa surface. Une possibilité de tester cette hypothèse serait de peser la gouttelette en cours d'évaporation tout en enregistrant les valeurs prises par le rayon. Toutefois, les dérives sont fréquentes et mal contrôlées surtout lorsque la masse tend vers zéro ! Il existe une solution alternative. La version intégrée de la relation $dV/dt = -2\pi j_o R$ s'écrit :

$$V(\tau) = \int_0^\tau 2\pi j_o R(\tau') d\tau' \quad (3.1)$$

c'est à dire que l'aire sous une courbe de rayon tracée en fonction de τ nous donne le volume contenu dans la gouttelette à chaque instant dans le cas où l'équation 1.18 est bien vérifiée. On peut écrire l'équation 3.1 sous la forme $V(\tau) = j_o \text{INT}(\tau)$ avec $\text{INT}(\tau) = 2\pi \int_0^\tau R(\tau') d\tau'$.

Par ailleurs, quand les gouttes sont assez petites, il est possible d'en reconstruire le profil complet en utilisant les techniques d'interférométrie et ceci durant toute la phase de rétraction. Nous avons représenté deux exemples de ces reconstructions sur la figure 3.16.(a). À partir de ces profils, la valeur du volume est obtenue sans aucune hypothèse à l'aide de la formule :

$$V(\tau) = \int_0^{R(\tau)} 2\pi r dr \cdot h(r, \tau) \quad (3.2)$$

et il est donc possible de comparer le volume $V(\tau)$ donné par 3.2 à $INT(\tau)$ et ainsi tester s'il sont bien proportionnels.

Nous pouvons voir sur la figure 3.16.(b) que ces deux termes sont proportionnels presque sans incertitude. Dans un second temps, cette courbe nous donne une mesure précise de j_o .

La reconstruction du profil complet durant l'intégralité de la phase de rétraction est possible pour des gouttes de taille et/ou d'angle très faible. L'OMCTS est une huile silicone cyclique volatile qui présente des angles suffisamment faibles pour que ceci soit possible mais, ce n'est pas toujours le cas. Pour les autres liquides, il reste possible de reconstituer des profils durant les derniers instants de la dynamique car les gouttes sont alors petites et les angles très faibles. On observe également dans ce cas que $V(\tau) \propto \int_0^\tau R d\tau'$ est raisonnablement bien respectée et cette méthode a été utilisée pour mesurer directement le paramètre d'évaporation j_o des liquides que nous présenterons par la suite.

Second test sur le processus d'évaporation : Comparaison de la mesure au calcul de j_o

Connaissant les caractéristiques physiques de chacun des liquides employés voyons maintenant comment les valeurs de j_o mesurées se comparent aux valeurs calculées. Nous avons vu au chapitre 1 que le paramètre d'évaporation est une fonction du coefficient de diffusion des molécules dans l'atmosphère et des densités du corps en phase vapeur et en phase liquide. Ces deux dernières valeurs sont assez facilement accessibles dans la littérature par contre le coefficient de diffusion de masse en phase vapeur est généralement mal connu. Il est possible pourtant de le calculer. On trouve dans le traité de *Chapman & Cowling* [CC70] le résultat du calcul au premier ordre pour des sphères dures du coefficient de diffusion de masse en phase gazeuse qui s'écrit :

$$[D_{12}]_1 = \frac{3}{8n\sigma_{12}^2} \sqrt{\frac{kT}{2\pi\mu}} \quad (3.3)$$

C'est le coefficient de diffusion d'un gaz 1 dans un gaz 2 tous deux considérés parfaits avec la masse réduite $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ et la section efficace $\sigma_{12} = (\sigma_{11} + \sigma_{22})/2$, la moyenne des diamètres des molécules 1 et 2. On trouve également dans [CC70] les valeurs expérimentales mesurées pour des gaz usuels³ avec lesquelles le calcul est en très bon accord (l'erreur est toujours inférieure à 10 %). Par ailleurs, il est possible d'estimer la taille effective des molécules à partir de leur volume moléculaire : $\omega = \frac{M/N}{\rho_L}$ et par conséquent d'extrapoler les valeurs expérimentales connues à notre situation expérimentale cf FIG.3.17 et TAB.A.3 page 125.

La section efficace σ_{12} est mal connue pour les systèmes alcanes/air ou huiles silicones/air du fait de la géométrie des molécules. On n'attend pas plus qu'un ordre de grandeur. En ce sens, les résultats sont très satisfaisants.

Conclusion sur notre analyse du problème

Dans cette section § 3.3, nous nous sommes focalisés jusqu'à présent sur la validité des processus invoqués dans l'analyse de l'évaporation d'une gouttelette mouillante. À ce niveau de compréhension, nous pouvons affirmer que nous nous plaçons dans une situation où la goutte peut être considérée homogène *ie* il n'y a pas d'effet visible signant l'existence de gradients thermiques durant la phase de rétraction. Par ailleurs, nous avons validé le processus d'évaporation : il s'agit bien ici d'un processus diffusif.

³O₂ dans N₂ entre autre

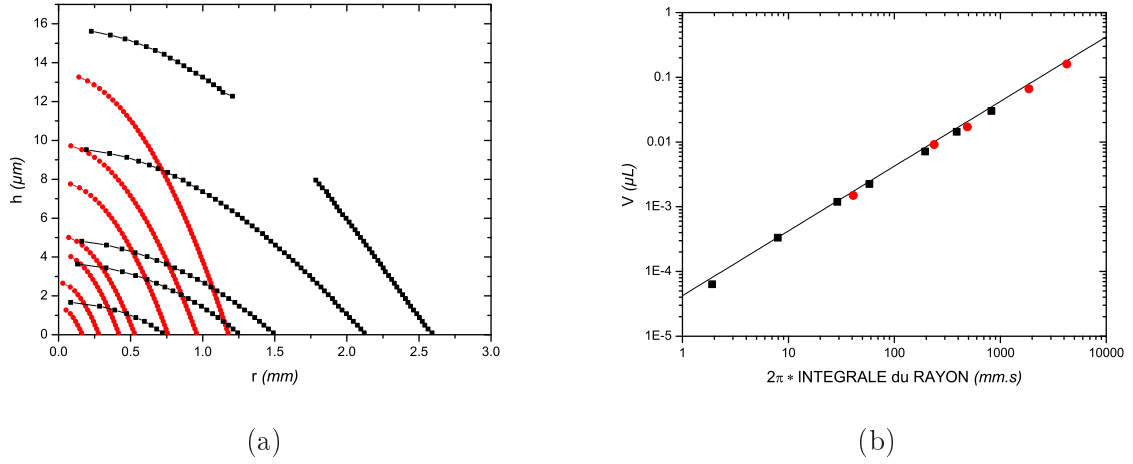


FIG. 3.16 : (a) : Profils reconstruits durant la phase de rétraction pour deux gouttelettes d'OMCTS déposées à l'aide d'un fil de cuivre très fin. (b) : Courbes $V(\tau) \equiv F\{INT(\tau)\}$ extraites à partir des profils de ces deux mêmes gouttes en cours de rétraction. On peut noter sur cette figure que ces gouttes ne sont pas déformées par la gravité alors que $L_{cap} = 1.37 \text{ mm}$.

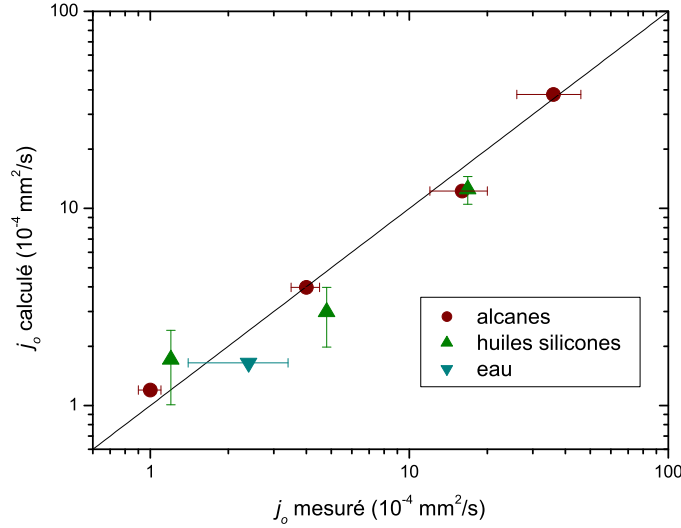


FIG. 3.17 : Comparaison des valeurs calculées du paramètre d'évaporation $j_o = \frac{2}{\pi} D_m \cdot \rho_{sat} / \rho_L$ à celles mesurées expérimentalement à une température $T_\infty = 25^\circ\text{C}$. Pour les liquides autres que l'OMCTS, il reste possible de reconstituer le profil et donc de mesurer j_o en fin de vie. Les barres d'erreur verticales sont liées à la valeur de P_{sat} et les barres horizontales à la précision sur la mesure de j_o . Les valeurs sont reportées en appendice TAB.A.3 page 125.

Il nous reste maintenant à confronter à l'expérience les hypothèses du modèle nécessaires à la régularisation des équations à la ligne de contact.

3.3.3 Discussion sur la forme du profil adopté par les gouttelettes

3.3.3.a Forme de l'interface au niveau de la ligne de contact : Échelle mésoscopique

Une dernière question en suspens sur les hypothèses du modèle est la forme d'interface que l'on postule lors de la régularisation des équations à la ligne de contact. Sur le plan expérimental, on s'assure toujours de ce que les gouttelettes soient en situation de mouillage total et dans cette situation, on sait qu'en l'absence d'évaporation, le profil macroscopique s'infléchit au niveau de la ligne de contact afin de se raccorder à un 'préfilm mouillant' [Tan79, dG85, CW89]. Mais s'il existe en présence d'évaporation un tel film mouillant — certes tronqué — alors, le profil utilisé au cours de la régularisation n'est pas correct et notamment, il n'a pas la bonne courbure. Pour savoir si de tels films existent en présence d'évaporation, l'observation sous microscope ne suffit pas car leur épaisseur est bien inférieure à la longueur d'onde optique. Il est donc très difficile de les visualiser directement à moins bien sûr que l'on parvienne à les faire se révéler. Une façon d'y parvenir est de les faire démouiller.

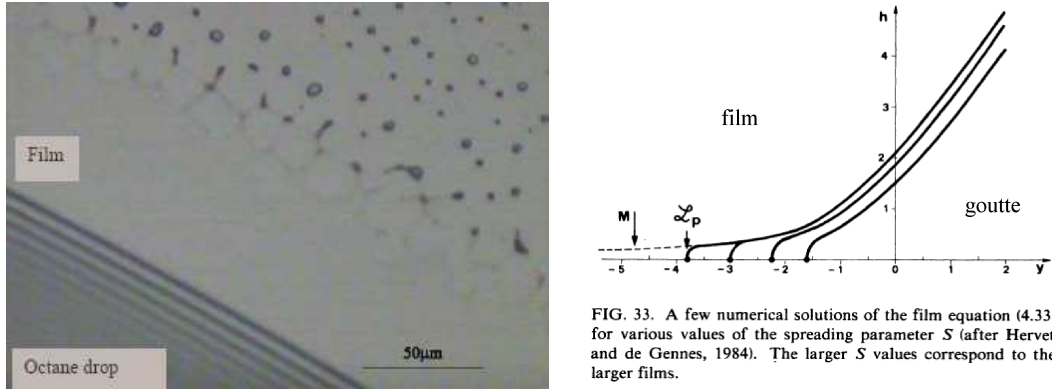


FIG. 3.18 : Image d'un film d'octane démouillant sur un wafer greffé *hmdz* et schéma d'un film précurseur tiré de [dG85] pour un liquide non-volatil.

Nous avons réussi à visualiser ces films en cours de rétraction de la façon suivante. La figure 3.18 est l'image de la ligne de contact d'une goutte d'octane en cours de rétraction. Le substrat sur lequel elle repose a été modifié à l'aide de la technique de greffage détaillée à la section 3.1 de ce chapitre. Il se trouve donc, adsorbé à la surface du substrat, un tapis moléculaire de groupements *triméthyl* ($-CH_3$)₃ qui a pour effet de modifier les interactions à courte portée tout en assurant un mouillage total pour l'octane.

Les interactions dispersives à longue portée n'étant pas altérées par la présence du tapis moléculaire, le film mouillant se développe de la même façon que si le substrat n'était pas greffé. Il s'évapore tout comme la goutte en volume et son épaisseur diminue. C'est lorsque qu'il atteint une certaine épaisseur critique que le film ressent les interactions à courte portée qui le font démouiller. Le film se rompt et se déstabilise sous forme de gouttelettes qui trahissent ainsi sa présence. La présence de ce film laissé sur le substrat à la reculée n'a finalement rien d'étonnant car un tel film doit persister en présence d'évaporation même si son profil est modifié.

Il convient à ce stade de faire quelques remarques en ayant à l'esprit que ce problème présente des similitudes avec le problème de *Landau-Levich* qui consiste à tirer une plaque hors d'un bain de liquide mouillant. La résolution de ce problème donne une loi de puissance pour l'épaisseur e du film entraîné hors du bain en fonction du nombre capillaire $Ca = V/U_{cap}$ avec V la vitesse de retrait $V : e \propto L_{cap} Ca^{2/3}$. Cette question a d'ailleurs été abordée explicitement pour des liquides volatils par *Garoff et al.* récemment [QRG02], en géométrie 1D de montée capillaire. Les auteurs trouvent une loi de puissance pour l'épaisseur semblable à celle des liquides non-volatils. En revanche, le film est tronqué et la longueur L qu'ils mesurent expérimentalement augmente comme $L \propto Ca^{1.75}$ mais, dans notre situation, on observe le comportement opposé, c'est à dire que la longueur de ce film décroît en cours de rétraction. Cela peut s'interpréter de la façon suivante : il y a un effet de retard dans la définition de la longueur du film. Il faut un certain temps pour que le film atteigne l'épaisseur critique à laquelle il démouille et ce temps diminue lorsque le taux d'évaporation augmente *ie* lorsque la vitesse de recul de la ligne de contact augmente.

Retenons ici que la présence de ce film mouillant laissé sur le substrat soulève la question de la définition de l'angle de contact que nous employons dans le modèle. Nous reviendrons sur ce point rapidement.

3.3.3.b Effet de la gravité

Si l'on se réfère aux courbes d'évolution du rayon que nous présentons dans ce manuscrit, on remarque que les valeurs maximales atteintes par les gouttelettes sont parfois de l'ordre de quelques longueurs capillaires. Rappelons ici qu'une des hypothèses du modèle est que l'on peut négliger toute contribution dynamique de la gravité dans le système. Nous montrerons justement plus tard qu'il ne s'agit là que d'un effet *statique* et que cette objection n'est pas pertinente dans l'analyse que nous sommes en train de mener *cf* annexe C.

3.3.3.c Analyse fine du profil des gouttelettes en rétraction

Sur la figure 3.19.(a), on peut voir dans quelle mesure, pour l'huile de viscosité $\eta = 0.65 \text{ cP}$, l'angle à la ligne de contact diffère de celui mesuré au point d'inflexion. Les profils en fin de vie sont infléchis, le profil de la gouttelette s'écarte notablement d'un profil en forme de calotte sphérique *cf* FIG.3.19.(b). La présence de ce point d'inflexion dans le profil signe l'existence d'écoulements hydrodynamiques au sein de la gouttelette. Ces profils en fin de vie nous montrent que la déformation persiste durant la rétraction et que celle-ci s'étend sur une portion importante de la gouttelette.

Nous allons pousser plus avant cette remarque en tâchant de comparer quantitativement les profils expérimentaux à la calotte sphérique. On sait que la formule de la calotte sphérique pour les petits angles de contact θ_c s'écrit (approximation parabolique) :

$$h(r) = \frac{\theta_c}{2R}(R^2 - r^2) \quad (3.4)$$

Dans cette expression, θ_c/R représente la courbure de la calotte, c'est un terme qui est proportionnel à la surpression dans la goutte. Il vient de cette expression que la pente de l'interface varie proportionnellement à la distance au centre de la goutte, on introduit :

$$\theta(r) = \frac{\theta_c}{R} \cdot r \quad (3.5)$$

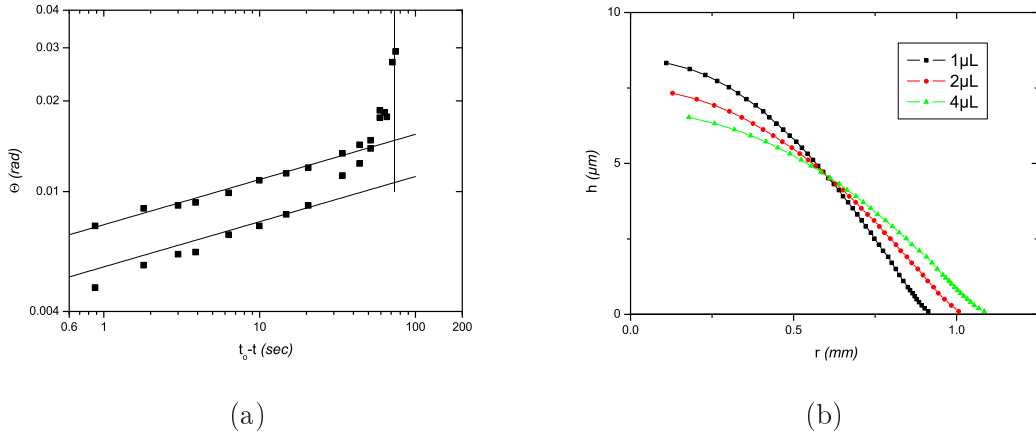


FIG. 3.19 : Huile silicone de viscosité $\eta = 0.65 \text{ cP}$ (a) : Angle à la ligne de contact et au point d'inflexion. (b) : Profils des gouttelettes une seconde avant disparition pour trois volumes initiaux différents.

qui sera une courbe de référence par la suite. Sur la figure 3.20.(a), nous voyons qu'il est possible de visualiser simultanément le centre de la goutte et la ligne de contact en fin de rétraction. Par ailleurs, les gouttes sont très plates et le nombre de franges observables peut devenir très faible. En revanche, nous avons alors assez de détail pour interpoler l'épaisseur entre les franges en utilisant les niveaux de gris de l'image d'interférométrie (cf § 3.1.1) et il est possible de reconstituer un profil détaillé de la gouttelette dans ses derniers instants. Nous avons représenté sur la figure 3.20.(b) la grandeur $\theta(r)$ que l'on peut mesurer pour un profil tiré de la figure 3.20.(a). Dans le cas d'une calotte sphérique, la pente de l'interface serait proportionnelle à la distance au centre r et les points se situeraient sur la droite en pointillés.

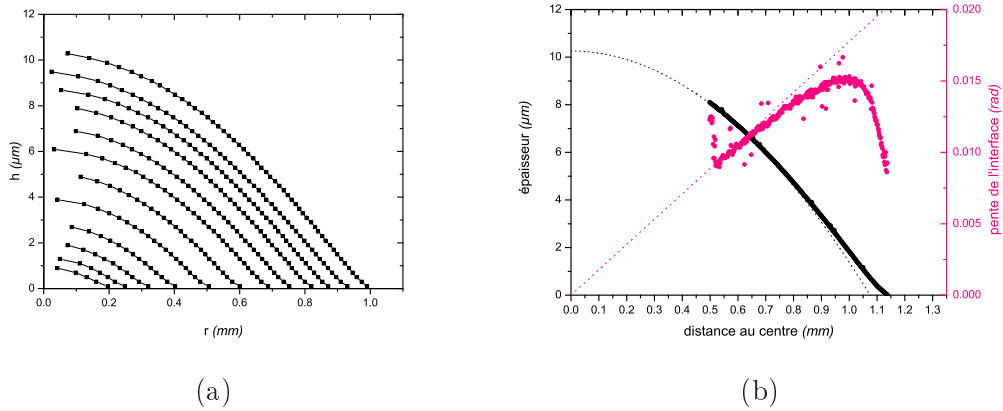


FIG. 3.20 : Profils reconstitués en fin de vie pour une gouttelette d'huile silicone de viscosité $\eta = 0.65 \text{ cP}$ de volume initial $V_i = 1 \text{ } \mu\text{L}$. **nb :** Sur la figure (b), l'échelle de l'épaisseur se lit sur l'axe de gauche et celle des pentes se lit sur celui de droite.

Les lignes en pointillés de la figure 3.20.(b) symbolisent le profil en forme de calotte sphérique pour laquelle les paramètres θ_c/R et R sont estimés rigoureusement. La lumière avec laquelle

nous éclairons les gouttelettes n'étant pas parfaitement monochromatique, le contraste diminue autour de la dixième frange et le programme que nous utilisons n'est alors plus capable de dicerner les extrema. Ceci explique que le profil n'est pas reconstitué jusqu'au sommet. Toutefois, celui-ci reste localisable à l'œil : l'origine des distances est donc bien définie avec une erreur inférieure à 0.5 mm. Dans un premier temps, nous estimons le paramètre θ_c/R de l'équation 3.5 en ajustant cette équation aux premiers points de la courbe $\theta(r)$. Dans un second temps, nous introduisons la valeur estimée de θ_c/R dans l'équation 3.4 en choisissant la valeur de R qui s'ajuste le mieux aux points du profil $h(r)$ se trouvant près du sommet.

Ces profils montrent que les déformations se situent dans le profil macroscopique de la gouttelette. La présence du point d'inflexion résulte du fait que le profil se raccorde à un film mouillant à l'échelle mésoscopique. Il est aussi la signature des écoulements hydrodynamiques qui siègent dans la goutte. L'effet est plus étendu que ce à quoi on pourrait s'attendre. Par ailleurs, cet effet n'est pas propre à l'huile silicone de viscosité $\eta = 0.65 \text{ cP}$: des déformations similaires, quoique moins spectaculaires, sont également observables avec des gouttelettes d'octane en fin de vie.

Intéressons nous maintenant aux liquides qui présentent un angle de contact plus faible, contrairement à ce à quoi on pourrait s'attendre, les effets ne deviennent pas plus facilement observables : nous observons une autre forme de déformation. Sur la figure 3.21, nous représentons les profils reconstitués dans les dernières secondes de la rétraction pour deux gouttes d'huile silicone de viscosité $\eta = 1 \text{ cP}$ dont le volume initial est différent.

La première chose à remarquer sur la figure 3.21, c'est qu'il y a un effet de volume et on voit à l'œil que les profils de la figure 3.21.(b) ne sont pas des calottes sphériques. Le point d'inflexion n'est pas aussi marqué que dans le cas précédent de l'huile de viscosité 0.65 cP mais, on observe toujours une région dans laquelle la pente de l'interface diminue fortement. Ce qui est remarquable, c'est que la région macroscopique du profil, la pente de l'interface augmente plus rapidement que dans le cas d'une calotte sphérique. Ceci est à peine perceptible sur la figure 3.21.(a) et est extrêmement marqué sur la figure 3.21.(b).

Les profils de gouttelettes de la figure 3.21 sont choisis pour une même valeur du rayon c'est à dire *a priori* pour une même valeur du taux d'évaporation. Du fait de leur histoire, les deux gouttelettes présentent des angles de contact différents lorsqu'elles atteignent le même rayon. Par ailleurs, si on analyse la dynamique d'une gouttelette, il s'avère que les déformations s'accroissent lorsque le rayon — l'angle — diminue.

Conclusion sur l'observation de lois de puissance à la reculée

Nous avons dans ce chapitre passé en revue les principales objections que l'on pouvait opposer au modèle de gouttes volatiles sur le plan qualitatif. Cette discussion montre que les hypothèses sur les processus sont raisonnables. Le processus d'évaporation invoqué dans le modèle est validé. L'évaporation prend place suivant un processus diffusif, on peut négliger tout effet associé à la possible convection dans l'atmosphère car cela ne joue pas sur les valeurs des exposants. Nous sommes même en mesure d'estimer correctement la valeur du paramètre d'évaporation en nous basant sur un modèle d'évaporation contrôlée par la diffusion. Par ailleurs, nous avons abordé la question des hétérogénéités de température. Les signes apparents de gradients de tension de surface disparaissent à la reculée et nous avons avancé des raisons pour que l'interface liquide soit considérée isotherme lorsque la goutte devient plate.

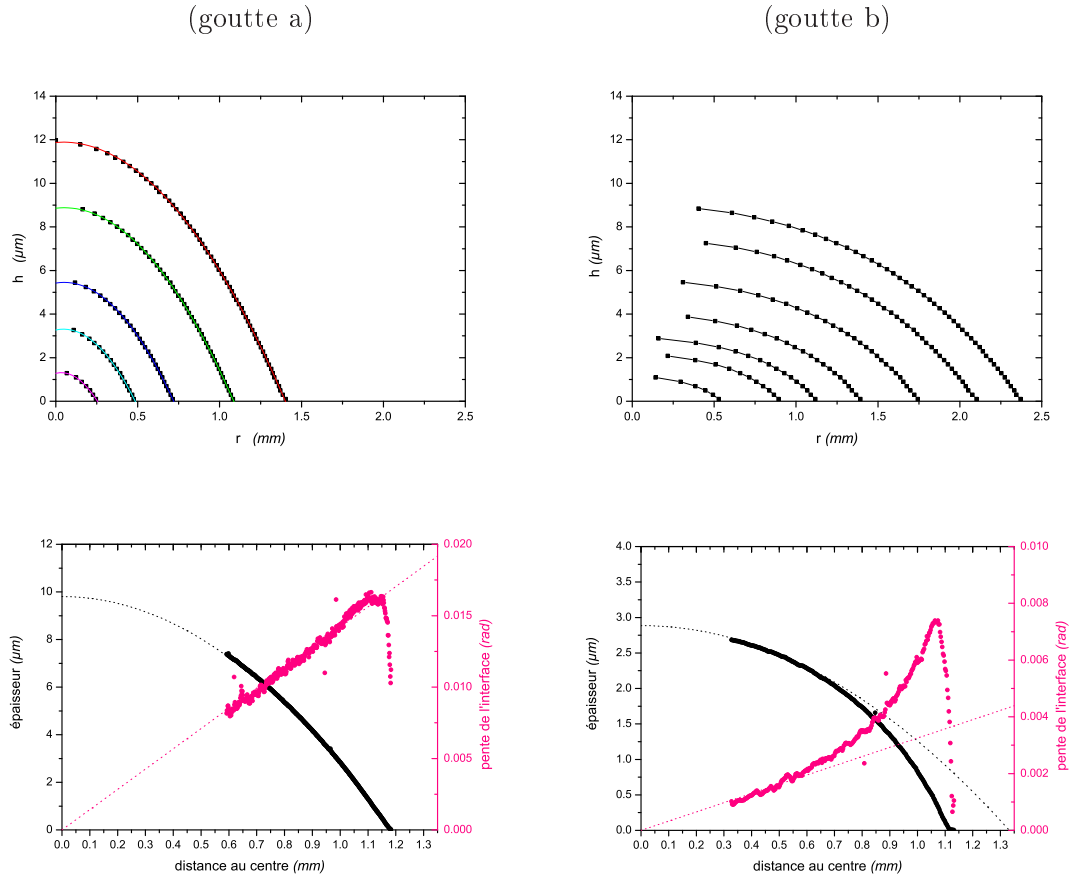


FIG. 3.21 : EN HAUT : Profils successifs qui ont été reconstitués en fin de dynamique pour deux gouttelettes d'huile silicone de viscosité $\eta = 1 \text{ cP}$ de volumes initiaux différents. EN BAS : Nous avons choisi deux profils pour lesquels ces deux gouttes ont le même rayon ie elles sont soumises au même taux d'évaporation. Les figures du haut (et non celles du bas) sont à la même échelle.

(a) : Goutte de volume initial très faible $V_i \sim 0.1 \mu\text{L}$; $x = 0.1$. Cela correspond à la situation où la relation $2y + x = 1$ est à peu près bien respectée.

(b) : Goutte de volume initial important $V_i = 4 \mu\text{L}$; $x = 0.175$.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons procédé à une analyse fine des profils⁴ et nous avons réussi à mettre en évidence un changement marqué dans le profil des gouttelettes. Pour un même rayon, il est important d'insister que ce sont les gouttes les plus plates qui s'écartent le plus d'un profil de calotte sphérique ce qui va dans le sens inverse d'un éventuel effet thermique. En effet, nous avons signalé que, du fait de la conductivité thermique élevée de nos substrats, la ligne de contact est thermalisée avec le substrat. La température de l'interface est alors une fonction de l'épaisseur du profil ($\nabla T \propto \theta$) et les effets ne peuvent donc pas apparaître pour les angles les plus faibles comme c'est le cas ici. Si par ailleurs, l'hypothèse que la ligne de contact est thermalisée par le substrat était infirmée *ie* si le bord était plus froid que le sommet, cela provoquerait un cisaillement dirigé vers l'extérieur et on aboutirait à un autre type de déformation.

L'interprétation qui s'impose à nous est qu'il s'agit là d'un effet mécanique : ce sont les gouttelettes dont la courbure est la plus faible *ie* à l'intérieur desquelles la surpression est également la plus faible qui se déforment le plus. L'évaporation étant hétérogène, elle tend à déformer la goutte et celle-ci relaxe globalement vers le profil d'équilibre d'autant plus intensément que la courbure de son interface est forte et d'autant plus rapidement que son angle — son épaisseur — est important(e).

En l'absence de tout écoulement hydrodynamique, il a été signalé par *O. Bénichou* [CBC02, CBPC02] que la forme autosimilaire associée à l'évaporation est une calotte d'ellipse et non pas une calotte sphérique. Dans notre analyse, nous basons notre adimensionnement sur l'extension maximale (l'instant où l'angle est le plus important et par conséquent les flux hydrodynamiques également) et on suppose qu'ensuite la goutte ne se déforme pas. Pourtant, en cours de rétraction, l'intensité des flux hydrodynamiques ($\bar{U} \propto U_{cap}\theta^3$) diminue alors que le taux d'évaporation moyen augmente ($j \propto j_o/R$). Il est donc très probable qu'il existe un instant de la dynamique de rétraction où les flux hydrodynamiques ne sont plus assez intenses pour éviter que la goutte ne se déforme, les déformations apparaîtraient lorsque la goutte n'apporte plus assez de liquide au niveau de la ligne de contact pour compenser l'évaporation.

C'est en fait la forme de l'adimensionnement qui est à remettre en cause pour ce qui est de tenir compte des effets de taille dans la définition des exposants. La goutte a une histoire ce dont le modèle ne tient pas réellement compte.

Nous allons maintenant nous placer dans une situation où les flux hydrodynamiques sont déterminants afin de pouvoir discuter spécifiquement l'équation de mobilité qui sort de la régularisation des équations à la ligne de contact. Il s'agit de l'extension maximale lors de laquelle les angles de contact sont encore relativement importants *cf* chapitre 4.

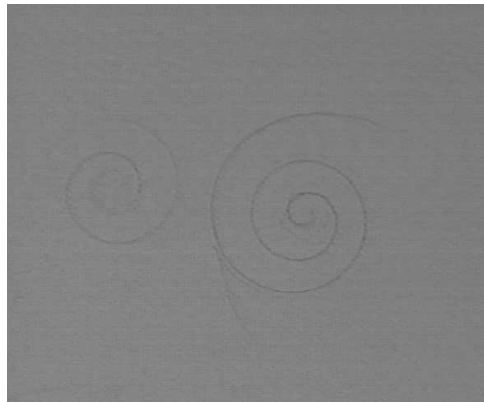
Nous avons vu au cours de ce chapitre que des hétérogénéités apparaissent parfois dans le cas de gouttelettes de liquide pur. Au cours de l'étude que nous présentons ici, nous nous sommes efforcés de nous affranchir au maximum de ces effets⁵. Toutefois, les situations qui présentent des hétérogénéités sont intéressantes en soi et nous avons reporté à la seconde partie de ce mémoire l'étude spécifique de l'une de ces hétérogénéités. Il s'agit de gouttelettes de mélanges d'alcanes légers, gouttelettes pour lesquelles nous allons voir que les gradients de tension de surface jouent un rôle déterminant.

⁴ Nous remercions à ce titre la fédération de physique de l'Université Paris VI qui nous a permis de nous procurer un nouvel objectif de fort grossissement à très grande distance de travail (supérieure au centimètre).

⁵ Rappelons que nous avons utilisé des liquides de grande pureté et peu volatils afin de limiter les gradients de tension de surface (d'origine solutale dans le premier cas et thermique dans le second).

Chapitre 4

Lignes de contact stationnaires : *extension maximale* *ou goutte nourrie*



dépôt chiraux

Sommaire

4.1 Pourquoi s'intéresser à l'étalement ?	79
4.1.1 Question de gradients	79
4.1.2 Dynamiques d'étalement	80
4.1.3 De la présence d'un artefact	81
4.2 Réflexions autour de l'extension maximale	85
4.2.1 Constitution d'abaques sur le volume déposé	85
4.2.2 Angle de contact à l'extension maximale	89
4.3 Gouttes nourries	93

Nous présentons dans ce chapitre les relations entre les valeurs des paramètres dynamiques R et θ adoptées à l'extension maximale. Ces relations expérimentales pourront être appliquées à la remise à l'échelle de la dynamique de gouttelettes mouillantes ce qui sera détaillé en annexe. Nous nous intéresserons également à une autre situation stationnaire qui résulte d'un mécanisme de compensation : une goutte nourrie stabilisée dans un état stationnaire mais, avant d'entamer cette étude, nous regarderons la phase d'étalement car les gouttes ont une histoire et c'est cette période d'étalement qui détermine l'état du système au début de la phase de rétraction.

4.1 Pourquoi s'intéresser à l'étalement ?

4.1.1 Question de gradients

On a noté dans le chapitre 3 l'apparition de gradients thermiques en début de dynamique tant que la goutte n'a pas eu le temps de se thermaliser avec le substrat. Si l'on essaie d'anticiper les tendances, on se retrouve incapable de répondre car il existe des effets qui ont des contributions opposées :

1. On a vu lorsque l'on a abordé le cas des gouttelettes d'aérosol, que le profil stationnaire de densité de la vapeur n'est jamais rigoureusement atteint et ceci pour des raisons qui ne sont pas liées au soin que l'on porte à réaliser les expériences. Du point de vue de la diffusion du composé volatil dans l'atmosphère, le régime transitoire qui 'évoluerait' vers une solution stationnaire présente un gradient de densité à l'interface plus important que la solution stationnaire (Il diverge même à $t=0$, ce qui est une caractéristique bien connue des solutions de l'équation de la diffusion). Il s'ensuit que le taux d'évaporation a toutes les raisons d'être plus important que ce que donnerait une analyse basée sur une hypothèse de stationnarité.
2. En revanche, l'évaporation est un phénomène interfacial. Si l'on raisonne sur des bilans globaux de conservation du volume, l'effet des pertes de volume associées à l'évaporation doit être faible aux temps courts *ie* lorsque le rayon est petit.

C'est le paradoxe apparent de l'évaporation d'une gouttelette contrôlée par la diffusion : pour les gouttes de petite taille, le taux d'évaporation moyen est important $j \propto j_o/R$ mais le taux de variation du volume associé est faible $dV/dt \propto R$. Nous ne pouvons donc pas trancher la question de l'existence de gradients thermiques à l'aide de tels arguments. C'est pourquoi nous avons entrepris de mener une étude systématique sur les dynamiques d'étalement de gouttelettes volatiles. On a choisi pour cela les huiles silicones.

4.1.2 Dynamiques d'étalement

Huiles silicone légères

Sur la figure 4.1, nous avons tracé en représentation logarithmique l'évolution du rayon de gouttelettes d'huiles silicone légères ALDRICH de volume différent. La première remarque est que le temps d'étalement est grand devant le temps caractéristique associé à l'établissement du profil stationnaire de concentration du composé volatil dans l'atmosphère¹. Aux temps courts ($\sim 0.01-10$ sec), les points se placent sur des droites, caractéristiques de la présence de loi de puissance à l'étalement.

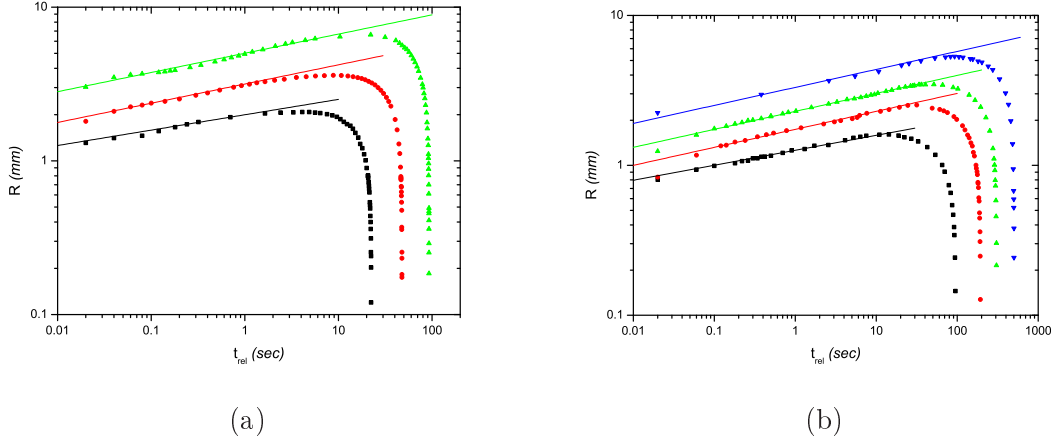


FIG. 4.1 : Dynamiques d'étalement pour le rayon des huiles silicones les plus légères. Pour les petites gouttes (temps de vie les plus courts), les points s'ajustent à une courbe d'équation $R \propto t^{0.1}$ et pour les plus grosses, $R \propto t^{0.12}$ **Gauche :** $\eta = 0.65$ cP **Droite :** $\eta = 1$. cP

Bien évidemment, la mesure de l'exposant de ces lois de puissance n'est pas aussi précise que dans le cas de liquides non-volatils. La fraction de la phase d'étalement où l'on peut négliger la variation de volume est en effet d'autant plus courte que la gouttelette est petite et que le liquide qui la constitue est volatil. Toutefois, dans certaines situations il reste possible de mesurer un exposant avec une relativement bonne précision. Dans tous les cas, ces régimes d'étalement sont compatibles avec ceux des liquides non-volatils.

Analyse basée sur l'étalement de gouttelettes non volatiles

L'analyse de l'étalement d'une gouttelette non-volatile prédit une relation entre la valeur du rayon à un temps donné et le volume de la gouttelette. Dans le cas d'un liquide non-volatile dont l'étalement est contrôlé par la capillarité cf [GHP01] et § 1.2 page 21 :

$$R_{1s} = \left(\frac{5}{3}\right)^{1/10} \left(\frac{\gamma}{\eta \cdot \ln \Xi}\right)^{1/10} \left(\frac{4V_i}{\pi}\right)^{3/10} \quad \text{étalement par capillarité}$$

où R_{1s} est le rayon une seconde après le dépôt et $\ln \Xi$ est un facteur logarithmique qui provient de la régularisation de la divergence des contraintes visqueuses au niveau de la ligne de contact.

¹ Pour mémoire, nous avons estimé $t_{diff} \sim 0.1$ sec pour une échelle caractéristique $L \sim 1$ mm.

La figure 4.2 représente la façon dont les courbes du rayon se décalent lorsque le volume initial augmente. La droite en trait pleins est en $V_i^{3/10}$ conformément au résultat présenté ci-dessus dans le cas d'un étalement contrôlé par la capillarité. On remarque que les courbes pour les différents liquides se superposent car $(\gamma/\eta \ln \Xi)^{1/10} \sim Cte$. Pour les très petites gouttes $V_i \sim 0.01 \mu L$, la valeur du R_{1s} s'écarte de la tendance et l'on suspecte que les pertes de volume dues à l'évaporation durant la période où l'on forme le pont capillaire entre la seringue et le substrat ne sont plus négligeables. Nous avons porté quelques réflexions sur le dépôt des gouttelettes sur le substrat en annexe *cf* ANN.E.

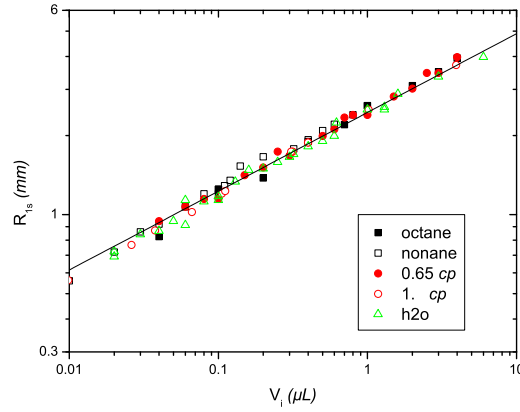


FIG. 4.2 : Rayons à une seconde après le dépôt estimés en ajustant une loi de puissance $R(t) = R_{1s} t^{1/10}$ aux valeurs du rayon pour les temps courts. La droite en traits pleins est caractérisée par une loi de puissance $R_{1s} \propto V_i^{3/10}$.

Huiles silicone plus lourdes

Nous nous sommes également intéressés à des huiles silicones un peu plus lourdes ($\eta = 1.5 \text{ cP}$ et 2 cP) pour lesquelles on observe un changement significatif dans les dynamiques : des indices nets de gradients dirigés apparaissent sur plusieurs points. Nous avons résumé l'ensemble de ces observations sur la figure 4.4. D'une part, les digitations, dont la présence à l'étalement a été soulignée au chapitre 3 et qui sont l'indice d'un gradient dirigé sont très prononcées alors que celles que l'on observe avec les huiles légères sont moins importantes et plus fugaces *cf* FIG.4.3. D'autre part, si l'on s'intéresse à la dynamique d'étalement, on trouve un changement brutal d'exposant qui correspond à l'apparition des digitations.

4.1.3 De la présence d'un artefact

Étalement sous gradient

Ces changements aussi bien qualitatifs que quantitatifs doivent être interprétés comme l'apparition de gradients de tension de surface localisés près de la ligne de contact. *Brochart et al.* [RBWR92] ont étudié la dynamique d'étalement de l'huile silicone de viscosité $\eta = 2 \text{ cP}$ et on expliqué l'étalement anormalement rapide de cette huile $R \propto t^{1/3}$ en faisant l'hypothèse qu'il était provoqué par un gradient de tension de surface localisé au niveau de la ligne de contact.

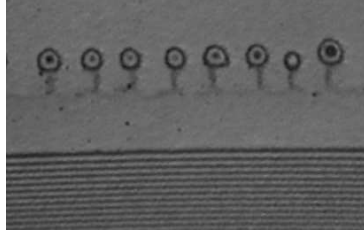


FIG. 4.3 : Digitations en fin d'étalement avec l'huile silicone de viscosité $\eta = 0.65 \text{ cP}$. Largeur de l'image $\sim 0.5 \text{ mm}$

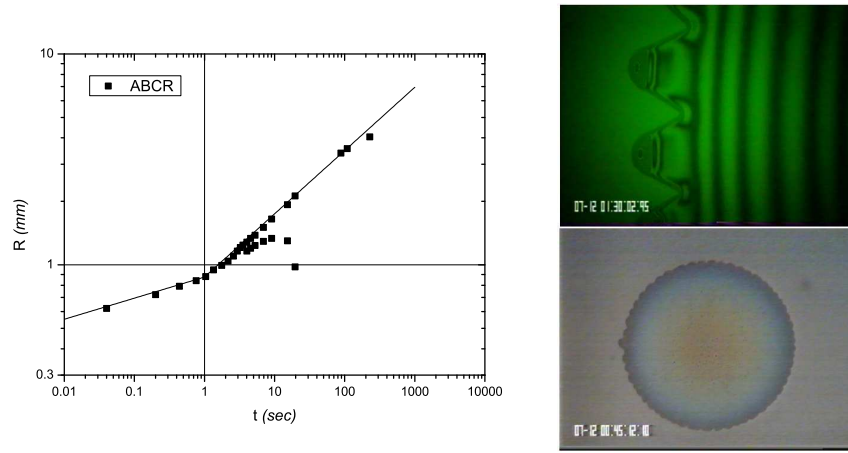


FIG. 4.4 : **Gauche :** Loi de puissance à l'étalement pour une goutte d'huile silicone de viscosité $\eta = 2 \text{ cP}$ de très faible volume initial. On mesure au temps courts $R \propto t^{0.1}$ et ensuite $R \propto t^{1/3}$. À $t \sim 1 \text{ sec}$, la courbe se divise en deux. La première frange continue d'avancer tandis que la deuxième frange recule. À $t \sim 30 \text{ sec}$, la deuxième frange a disparu, le goutte fait moins de $3 \mu\text{m}$ d'épaisseur pour un rayon de 2 mm : la pente de l'interface liquide est inférieure à 10^{-3} rad soit moins d'un dixième de degré. **En haut à droite :** Détail de la ligne de contact à l'avancée. Il se développe une instabilité en festons très marquée. Taille de l'image : $\sim 1 \text{ mm}$. **En bas à droite :** État de la goutte en fin d'étalement. Diamètre final de la goutte $\sim 1 \text{ cm}$

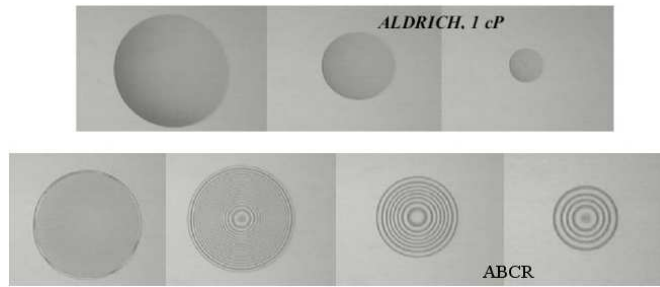


FIG. 4.5 : Images successives de deux gouttes de 1 cP ayant le même volume initial $V_i \simeq 0.15 \mu\text{L}$ mais, provenant de deux fournisseurs différents. La première image (celle de gauche pour chaque gouttelette) est prise à l'extension maximale. Les échelles sont différentes : goutte du haut : $R_o \sim 1.5 \text{ mm}$; goutte du bas $R_o \sim 3 \text{ mm}$.

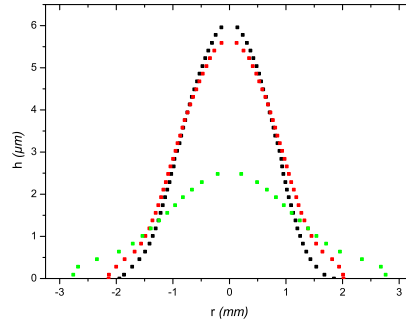


FIG. 4.6 : Trois profils successifs de 2 *cP* reconstitués à l'étalement grâce à des techniques d'interférométrie. On remarque la formation au pied de la goutte d'un film très épais $\sim 1 \mu m$.

Par contre, les auteurs ne se sont pas prononcés sur l'origine de des gradients. Nous pouvons dire ici qu'il ne s'agit pas de gradients thermiques car si c'était le cas, ce seraient les liquides les plus volatils qui montreraient les effets les plus marqués. On est donc amené à considérer une autre possibilité : la polydispersité, détail technique inséparable de la physique des polymères. Une bonne indication de la pureté des huiles est d'abord leur masse molaire. Sur ce point, on voit qu'elle diffère suivant le fournisseur choisi *cf* TAB.4.1. Notamment, les dynamiques que nous avons rapportées sur la figure 4.4 ont été obtenues avec une huile silicone de masse molaire annoncée $M_w = 410 \text{ g/mol}$ de presque 10 % supérieure à celle que l'on peut calculer à l'aide de la formule chimique du composant. La présence d'une huile silicone résiduelle qui serait un peu plus lourde expliquerait le film épais laissé sur le substrat et qui ne s'évapore pas ou peu *cf* FIG.4.4 en bas à droite. Finalement, les signes de gradients (instabilité en feston, régime d'étalement en $R \propto t^{1/3}$) s'estompent lorsque l'on change de fournisseur.

η <i>cP</i>	Masse molaire <i>g/mol</i>	Aldrich	ABCR
0.65	162.38	162.38	162
1	236.54	236.53	237
1.5	310.70	310.69	340
2	384.86	383.84	410

TAB. 4.1 : Masses molaires des oligomères d'huiles silicone

Bien entendu, les courbes présentées plus haut ont été obtenues avec les huiles monodisperses.

Étalement d'un mélange volatil

Dans le cas d'un mélange, les constituants diffèrent à la fois par leur volatilité et leur énergie de surface. L'apparition de gradients de tension de surface est alors due à un nouveau processus : habituellement, c'est le composé le plus volatil qui possède la tension de surface la plus faible. En prenant en compte le fait que l'évaporation est importante aux bords, on s'attend à un défaut de l'élément le plus volatil au bord de la goutte. Ceci provoque là encore un gradient de tension de surface dirigé vers l'extérieur puisque l'élément le moins volatil est aussi celui ayant l'énergie de surface la plus forte.

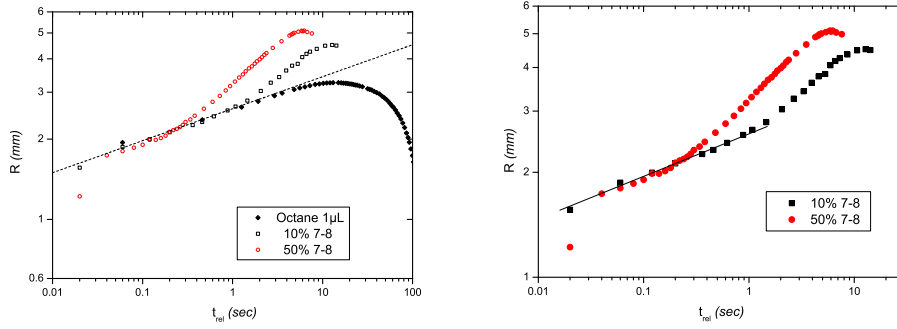


FIG. 4.7 : Dynamique d'étalement pour des gouttelettes de mélange d'heptane dans l'octane. Le volume initial est le même et la concentration du mélange est variée. Aux temps courts $R \propto t^{0.12}$ ensuite : $R \propto t^{0.3 \pm 0.1}$. Nous n'avons pas représenté la dynamique de rétraction car c'est l'objet de la deuxième partie du manuscrit.

Afin de prouver que ce que l'on observe ici est un phénomène lié à des impuretés résiduelles, nous avons ajouté volontairement des impuretés dans les gouttelettes. Une façon simple d'y parvenir est de mélanger deux liquides. Nous avons ainsi réussi à reproduire le comportement des huiles silicones contenant des impuretés *cf* FIG.4.7. Cette question est d'un grand intérêt car comme on peut le voir sur la figure 4.8, les effets semblent persister à la rétraction.

Les gradients d'origine solutale sont habituellement très supérieurs aux gradients thermiques, et on peut les ajuster en jouant sur la composition d'un mélange. Ils représentent donc un moyen commode d'obtenir des informations sur les perturbations créées par un gradient de tension de surface sur la dynamique *cf* profils reconstitués FIG.4.6. Nous en sommes ainsi arrivés à étudier la dynamique de gouttelettes de mélanges. Cette étude sera détaillée dans la seconde partie du manuscrit : "Gouttelettes à gradients" mais revenons maintenant à notre étude de l'extension maximale.

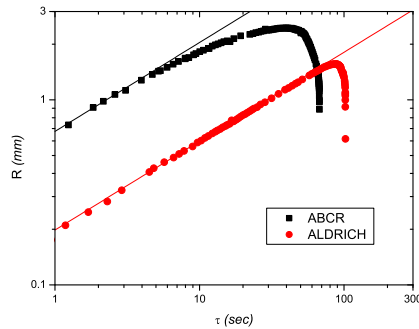


FIG. 4.8 : Avant-goût de l'étude de gouttes de mélange binaire. Dynamique de rétraction des deux gouttes d'huile silicone de viscosité $\eta = 1$ cP de la figure 4.5 $V_i = 0.15 \mu L$. Les droites correspondent à $y = 0.48$

Sommaire

4.1	Pourquoi s'intéresser à l'étalement ?	79
4.2	Réflexions autour de l'extension maximale	85
4.3	Gouttes nourries	93

4.2 Réflexions autour de l'extension maximale

Avant-propos

Rappelons que notre analyse, notamment en ce qui concerne l'existence de lois de puissance, repose sur la connaissance des valeurs qu'adoptent à l'extension maximale les paramètres dynamiques d'une gouttelette volatile à savoir : son rayon R_o et l'angle de contact correspondant Θ_o . L'histoire ultérieure des gouttelettes est en effet déterminée par cet instant qui est clairement défini dans la dynamique. C'est aussi par rapport à l'extension maximale que nous effectuons l'adimensionnement dans le cadre du modèle de coin volatil. Cela nous permettra par la même occasion de tester les prédictions du modèle en ce qui concerne cet instant particulier de la dynamique, notamment la relation

$$\Theta_o \propto R_o^{-1/6}$$

que nous citons en introduction.

Comme nous l'avons souligné auparavant, l'extension maximale est déterminée par le moment où les pertes de volume dans le coin de liquide compensent l'apport de liquide associé aux flux hydrodynamiques. Du fait que l'extension maximale succède à une phase d'étalement, nous ne pouvons pas déterminer *a priori* l'état de la gouttelette à ce moment mais on doit plutôt l'observer *a posteriori*. Toutefois, un paramètre de contrôle évident est le volume de liquide initialement déposé sur le substrat V_i . On s'appuiera dans cette partie à plusieurs reprises sur la connaissance du volume initial de la gouttelette ce qui nous pousse à commencer par détailler l'effet de celui-ci sur la valeur d'un des paramètres dynamiques : le rayon à l'extension maximale. Nous verrons ensuite comment cette valeur du rayon influe sur l'angle de contact Θ_o et l'effet que cela peut avoir sur le temps de rétraction sera reporté en annexe.

4.2.1 Constitution d'abaques sur le volume déposé : *Le paramètre de contrôle déterminant*

Nous avons reporté sur les figures 4.9 et 4.10 les valeurs du rayon à l'extension maximale lorsque le volume initial est varié pour différents liquides. Elles montrent que, pour un volume initial donné, c'est le liquide le moins volatil qui s'étale le plus, ce qui est prévisible car ce rayon est défini par la compétition entre l'étalement et la perte de volume due à l'évaporation.

En remarquant qu'en représentation logarithmique, les points se placent plutôt bien sur une droite, nous avons cherché à leur ajuster une fonction en loi de puissance de type :

$$R_o = \alpha V_i^\beta$$

La valeur de l'exposant β est assez bien définie et prend approximativement la même valeur pour tous les liquides : $\beta = 0.4 \pm 0.025$ (*cf* TAB.4.2), l'eau étant un cas que l'on devra encore une fois discuter à part.

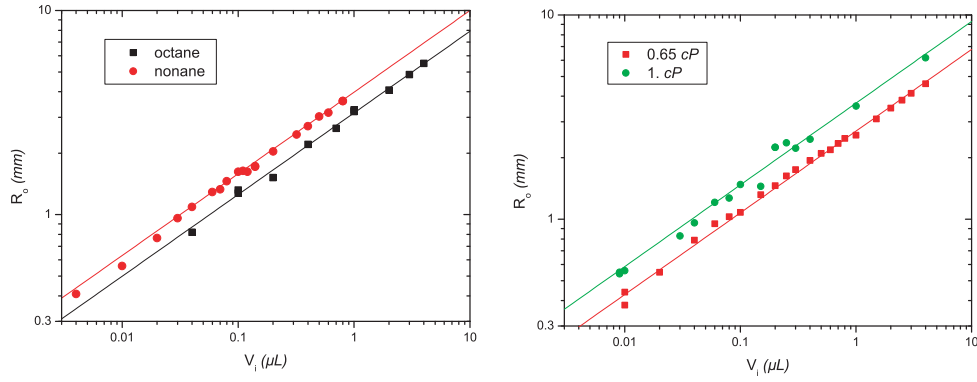


FIG. 4.9 : Rayon maximum de l'aire mouillée R_o pour les couples de liquides correspondant à gauche aux alcanes et à droite aux oligomères de PDMS.

L'eau est le seul liquide pour lequel on mesure deux valeurs distinctes de β suivant le type de nettoyage employé. On attribue cela à l'existence de défauts ponctuels de mouillage qui sont parfois visibles à l'extension maximale des plus grosses gouttes. Ces défauts ont pour effet, de bloquer la ligne de contact. Pour un volume initial donné, la valeur du rayon R_o s'en trouve alors diminuée. Nous avons déjà insisté sur le fait que la préparation des substrats, notamment la qualité du nettoyage, est une étape cruciale de nos expériences. Ces défauts ponctuels ne signifient pas pour autant que les gouttelettes d'eau se trouvent en situation de mouillage partiel : nous avons vu au chapitre 3 que le profil d'une goutte d'eau à proximité de la ligne de contact correspond à celui que l'on observe en situation de mouillage total. Cependant, même pour une densité de défauts macroscopiques très faible ~ 1 défaut/ cm^2 , il est très probable de rencontrer un défaut de mouillage pour un rayon de goutte $R_o \sim 5$ mm. En revanche, la goutte rencontre rarement ce genre de défaut à la reculée, la gouttelette étant redevenue petite *ie* les défauts, moins probables.

Pour finir, notons que lorsque l'on fait varier le paramètre d'étalement en variant l'énergie du substrat, nous n'observons pas de changement significatif dans les valeurs de R_o cf FIG.4.10.(b). Si les courbes paraissent légèrement décalées, cela peut être dû au fait qu'on laisse plus de liquide sur la seringue au moment où on rompt le pont capillaire formé entre la seringue et le substrat lorsque le substrat est de plus basse énergie. Si c'était le cas, on surestimerait le volume déposé et les points se décaleraient vers la droite sur les courbes de $R_o \equiv F\{V_i\}$. Une discussion sur ce dernier point est reportée en annexe cf annexe E.

	C6	C7	C8	C9	0.65 cP	1. cP	eau II	eau P-O ₂
α	1.9	2.4	3.15	4.0	2.7	3.7	2.8	3.2
β	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.35	0.4

TAB. 4.2 : Résultat de l'ajustement d'une fonction de type $R_o = \alpha V_i^\beta$ aux valeurs du rayon maximum en fonction du volume initial. Comme nous mesurons les rayons en millimètre et les volumes en microlitre, le coefficient α s'exprime en $mm/\mu L^\beta$. C'est également le rayon R_o d'une gouttelette de volume initial $V_i = 1 \mu L$. La précision sur β est de l'ordre de ± 0.025 . C6 fait référence aux 6 carbones de la chaîne de l'hexane *usw...*

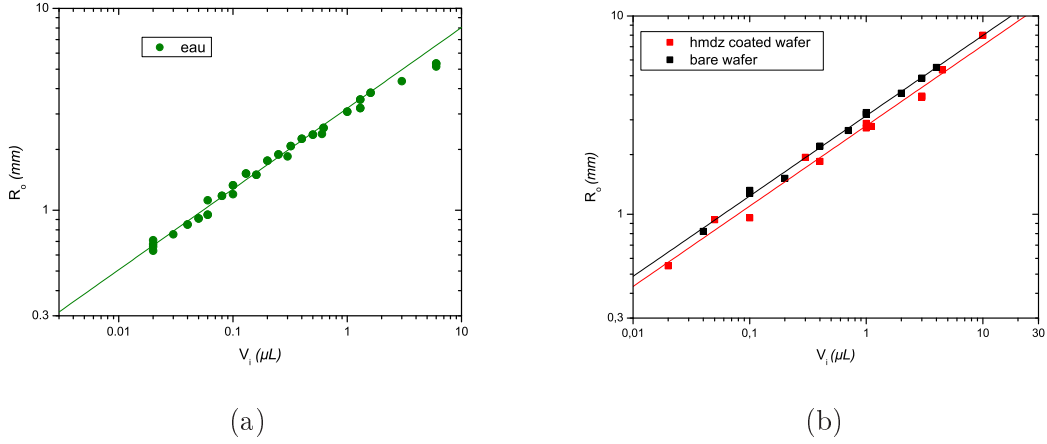


FIG. 4.10 : Rayon maximum de l'aire mouillée R_o **(a)** : EAU ; Nettoyage $P-O_2$. La difficulté de faire mouiller les gouttes de grande taille fait que l'on ne prend pas en compte les deux points correspondant aux plus gros volumes dans l'ajustement. **(b)** : OCTANE pour deux valeurs différentes du paramètre d'étalement.

Modèle grossier donnant le rayon à l'extension maximale

Sans vouloir entrer dans la description détaillée du processus d'étalement, nous avons cherché les ingrédients physiques pouvant conduire à la dépendance observée du rayon à l'extension maximale R_o par rapport au volume déposé. La variation du rayon de la goutte est le résultat de deux effets contraires : la capillarité et l'évaporation. En les considérant indépendamment, il est possible d'estimer crûment R_o comme étant la valeur du rayon pour laquelle ces termes sont égaux et opposés.

La loi de Tanner décrivant bien l'étalement d'une goutte dans ses premiers instants, on pose :

$$\frac{d}{dt}R = \frac{1}{K} \frac{\gamma}{\eta} \theta^3$$

où $K = 9 \ln \Xi \simeq 100$. Indépendamment, la perte de volume provoque le recul de la ligne de contact. Si l'on suppose que la goutte garde une forme de calotte sphérique à l'étalement $V = \pi/4 \cdot R^3 \theta$, la conservation du volume $dV/dt \propto R$ donne la vitesse d'évaporation que nous avons déjà rencontré dans la partie 2.2.2 à un facteur multiplicatif près :

$$\frac{d}{dt}R = - \frac{8 j_0}{3 R \theta}$$

Finalement, en comparant pour quelles valeurs des paramètres dynamiques R_o et θ_o ces deux termes sont égaux, on trouve :

$$\theta_o = \left(\frac{8 K j_0}{3 \gamma / \eta} \right)^{1/4} \cdot R_o^{-1/4} \quad !$$

Et finalement, en réintroduisant cette valeur de l'angle dans le volume de la calotte sphérique à l'extension maximale, il vient, si on fait l'hypothèse que ce volume V_o est proportionnel au volume initial $V_o = F V_i$:

$$R_o \simeq \left(\frac{\gamma / \eta \cdot F^4}{K j_0} \right)^{1/11} \cdot V_i^{4/11} \quad (4.1)$$

Comparaison avec l'expérience ($R_o = \alpha V_i^\beta$)

Il est assez remarquable qu'une approche globale *ie* sans tenir compte du détail de la ligne de contact donne un résultat si proche de l'expérience. Les valeurs de l'exposant $\beta = 0.4 \pm 0.025$ se comparent assez bien à la valeur $4/11 \simeq 0.36$ que l'on vient de trouver.

	C6	C7	C8	C9	0.65 cP	1. cP	eau
α_{exp}	1.9	2.4	3.15	4.0	2.7	3.7	3.2
α_{mod}	2.9	3.1	3.5	3.8	2.9	3.1	3.4
$\alpha_{mod}/\alpha_{exp}$	1.5	1.3	1.1	0.9	1.1	0.8	1.1

TAB. 4.3 : Calcul du coefficient α pour $F=1$ et comparaison à l'expérience. Nous avons utilisé pour le calcul de α_{mod} les constantes physiques du tableau A.1

Finalement, ce calcul est extrêmement simplificateur² puisqu'il traite chaque mécanisme gouvernant la dynamique des gouttelettes indépendamment. Pourtant, il donne une prédiction correcte du rayon à l'extension maximale R_o pour sa dépendance avec le volume initial, la valeur de l'exposant et les ordres de grandeurs. Nous trouvons un exposant $\beta = 4/11 \simeq 0.36$ qui est compatible avec l'expérience. Par ailleurs, le coefficient numérique α est du même ordre que celui mesuré expérimentalement. Les valeurs sont rassemblées dans le tableau 4.3 pour lesquelles on a posé $F = 1$. On trouve globalement que les gouttes s'étalent un peu trop loin : le rapport $\alpha_{mod}/\alpha_{exp}$ est de l'ordre l'unité mais, pour une série de liquides donnée (les alcanes ou les huiles silicones), il augmente avec la pression partielle des liquides. Il y a dans ce modèle un paramètre ajustable : la fraction de volume restant dans la goutte à l'extension maximale F . Il tient compte du fait que le volume de la gouttelette a diminué afin de saturer l'atmosphère environnante. On conçoit par ailleurs que le volume de la gouttelette aura d'autant plus diminué que sa pression partielle sera élevée. Si l'on postule que F diminue lorsque la pression de saturation *ie* ρ_{sat} augmente, il est possible de réduire — du moins qualitativement — le désaccord entre ce modèle et l'expérience.

Ceci indiquerait que d'éventuels gradients thermiques localisés au niveau de la ligne de contact ne sont pas déterminants dans la définition du R_o et que ce modèle de goutte homogène est en accord qualitatif avec l'expérience.

Fraction de liquide restante à l'extension maximale

Nous avons développé par ailleurs une méthode qui nous permet d'estimer la quantité de volume restant dans la goutte à l'extension maximale. Nous renversons ici l'ordre logique de présentation des arguments mais, prenons cette méthode pour acquise ! Elle sera invoquée plus tard et détaillée dans l'annexe C. Connaissant le volume initial de la gouttelette, nous sommes en mesure d'estimer la fraction de volume restant dans la goutte $F = V_o/V_i$. Nous avons représenté les valeurs pour quatre liquides sur la figure 4.11.

Cette courbe est très bruitée et les erreurs expérimentales se cumulent lors de l'estimation de F . Un artefact très probable vient du fait que le volume que l'on dépose est toujours inférieur à celui qu'on croit déposer et ceci pour les raisons que nous avons discutées au paragraphe §4.1.2 : la fraction restante ne diminue certainement pas pour les faibles valeurs de R_o . Ce problème mis à part, F varie très peu. Si l'on prend la valeur de F pour $R_o = 1 \text{ mm}$ et que l'on introduit

²... et plutôt brutal puisque les divergences critiques à la ligne de contact sont simplement ignorées. C'est ce qui conduit à $\Theta_o \propto R_o^{-1/4}$ et non $R_o^{-1/6}$ car le flux *moyen* est en $1/R$ contrairement au flux *régularisé*, en $1/\sqrt{R}$

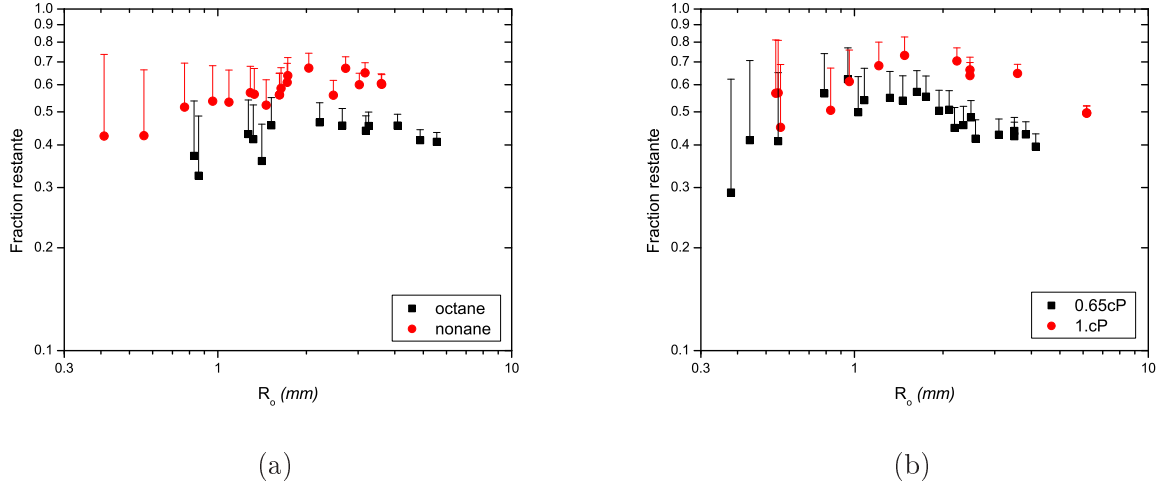


FIG. 4.11 : Fraction restante à l'extension maximale V_o/V_i estimée à l'aide de la méthode détaillée en annexe. LIQUIDES : (a) Alcanes légers (b) Huiles silicones légères.

cette valeur dans le modèle simpliste *cf* Eq.4.1 page 87, on trouve que l'erreur est la même pour tous les liquides et le rapport α_{th}/α_{exp} est constant et vaut 0.80 ± 0.05 . Le désaccord entre le modèle et l'expérience variait de 30% lorsqu'on passait d'un liquide à l'autre (octane, nonane, 0.65 cP et 1. cP). En considérant que le volume restant dans la goutte est un paramètre donné par l'expérience de façon indépendante, le désaccord est donc systématiquement de 20% pour ces quatre liquides à l'aide d'un paramètre *ad hoc*. Il se pourrait que ce modèle soit faux de la même façon pour tous les liquides. On peut, de façon plus constructive, rapprocher cette analyse de celle de la D^2 law : malgré son caractère brutal, elle rend compte (peut-être par compensation) de façon acceptable du comportement global du système dans une large gamme de paramètres.

4.2.2 Angle de contact à l'extension maximale

4.2.2.a Mesure directe de l'angle de contact à l'extension maximale

Même si nous n'avons pas réellement expliqué les mécanismes sous-jacents, nous avons vu que le rayon de la gouttelette à l'extension maximale R_o dépend du volume initial V_i . Comme par ailleurs, nous sommes capables de mesurer l'angle de contact à l'extension maximale Θ_o , en comparant les valeurs de l'angle et du rayon pour un volume initial donné, nous allons enfin pouvoir tester la validité à l'extension maximale de l'équation de mobilité de la ligne de contact proposée dans le cadre du modèle de coin volatil.

Les profils reconstitués par interférométrie sont représentés sur la figure 4.12 pour des gouttes de liquide et de volume initial différents. À l'aide de ces profils, une mesure directe de l'angle de contact peut être obtenue pour des gouttelettes dont on fait varier par ailleurs le volume initial sur une gamme étendue, typiquement $0.1 \rightarrow 10 \mu L$. Les valeurs mesurées peuvent être représentées en fonction du volume initial ou bien, à l'aide des abaques sur le volume, en fonction du rayon à l'extension maximale R_o *cf* FIG.4.13, un exemple avec l'huile silicone de viscosité $\eta = 1$ cP.

On retrouve sur la figure 4.12, le type de déformation que l'on avait observé pour les gouttes de 0.65 cP en fin de vie et que l'on avait attribué à un effet purement hydrodynamique. L'angle

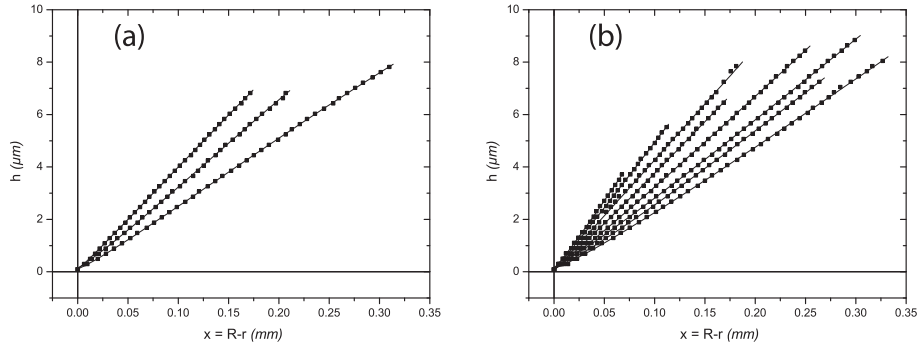


FIG. 4.12 : Profils reconstitués près de la ligne de contact à l'extension maximale. (a) Octane; variation du volume initial $V_i = 0.1 \rightarrow 6 \mu\text{L}$. (b) huile silicone de viscosité $\eta = 0.65 \text{ cP}$; $V_i = 0.1 \rightarrow 10 \mu\text{L}$. Les profils les plus pentus correspondent aux volumes initiaux les moins importants.

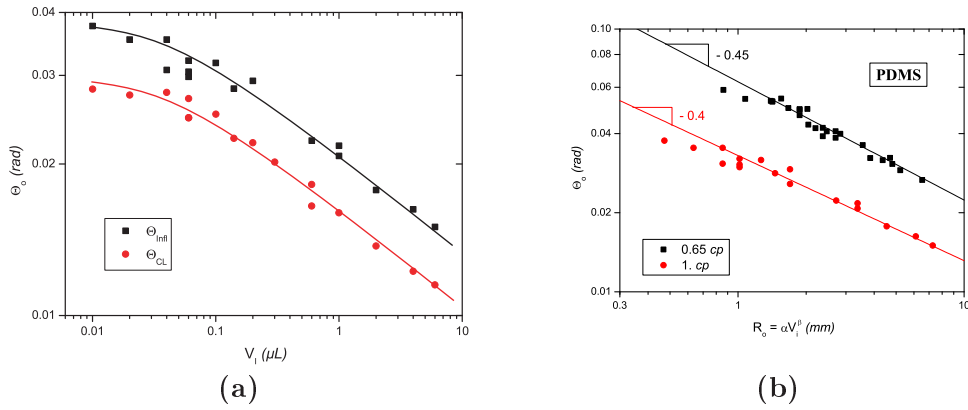


FIG. 4.13 : (a) : Angles de contact Θ_o mesurés à partir des profils reconstitués soit à la ligne de contact au niveau de la première frange noire (■) ou bien plus haut dans le profil au niveau du point d'inflexion (●). LIQUIDE : huile silicone de viscosité $\eta = 1 \text{ cP}$. Les courbes sont des guides pour les yeux. (b) : Angle de contact au point d'inflexion Θ_{Infl} mesuré à l'extension maximale. La valeur R_o est calculée à partir des abaques sur le volume initial $R_o = \alpha V_i^\beta$, α et β étant connus pour chaque liquide (FIG.4.9). LIQUIDES : huiles silicone de viscosité $\eta = 0.65 \text{ cP}$ et $\eta = 1 \text{ cP}$.

de contact mesuré à la ligne de contact Θ_{LdC} diffère de celui mesuré au point d'inflexion du profil Θ_{Infl} .

Sur la figure 4.13.(b), on voit que pour des gouttes de rayons $R_o \gtrsim 1 \text{ mm}$, les points se portent sur une tendance en $\Theta_o \propto R_o^{-z}$ avec³ $z = 0.4 \pm 0.05$. Il semblerait que pour les gouttes plus petites, les points s'écarteraient sensiblement de cette tendance. Toutefois, le faible nombre de points nous empêche d'être catégoriques sur cet écart car pour les gouttelettes de faibles rayons et donc d'angle important, le nombre de franges observables diminue et l'imprécision sur la mesure de l'angle s'en trouve augmentée. Par ailleurs, nous avons souligné que les fluctuations de la ligne de contact à l'extension maximale deviennent parfois importantes pour les grosses gouttes.

³ On voit que cette tendance est significativement différente du $z = 1/4$ de l'analyse empirique et du $z = 1/6$ donné par la régularisation des équations à la ligne de contact.

Finalement, afin de passer du volume initial V_i au rayon R_o , nous employons des abaques ce qui fait que, somme toute, la mesure d'angle en fonction du rayon $\Theta_o \equiv F\{R_o\}$ reste une mesure indirecte dans laquelle les erreurs pourraient s'accumuler. Nous avons donc été amenés à penser à une autre façon de mesurer l'angle de contact de recul.

4.2.2.b Une méthode alternative pour la mesure des angles de contact

La méthode alternative⁴ que nous proposons est basée sur le calcul du volume V_o restant dans la gouttelette à l'extension maximale R_o . Après quoi, à l'aide d'une hypothèse sur le profil adopté par la gouttelette on peut calculer la valeur d'un 'angle de contact' qu'il nous restera à définir. Maintenant que nous avons vu que l'hypothèse que le volume varie proportionnellement au rayon est correcte (*cf* § 3.3.2.b page 68), il nous est possible de remonter au volume à l'extension maximale en intégrant par rapport au temps les valeurs prises par le rayon au cours de la phase de rétraction :

$$V_o \equiv V(\tau_o) = 2\pi j_o \int_0^{\tau_o} R(\tau') d\tau' , \quad (4.2)$$

$R(\tau')$ étant donné par l'expérience. En l'absence de gravité ($R_o \ll L_{cap}$) et de toute déformation d'origine hydrodynamique, la gouttelette adopte un profil en forme de calotte sphérique. Il vient donc

$$V_o \equiv \pi/4 \cdot R_o^3 \Theta_o^* \quad (4.3)$$

avec Θ_o^* une nouvelle définition d'un angle de contact 'effectif'. Cet angle serait l'angle de contact d'une calotte sphérique de même rayon R_o et de même volume V_o que la gouttelette en question.

L'expérience nous indique que pour certaines gouttelettes, $R_o \sim L_{cap}$. Il faut donc chercher l'effet de la gravité sur les profils : R_o et V_o étant donnés, une erreur sur l'hypothèse du profil adopté par la gouttelette se répercuterait directement sur la valeur calculée pour l'angle Θ_o .

Le centre de la goutte étant la zone la plus épaisse, si on ne s'intéresse pas au détail du raccordement du profil au substrat, il est justifié de considérer que le profil au centre est très proche du profil d'équilibre hydrostatique. Dans le cadre d'un modèle de coin, on distingue deux échelles, l'une mésoscopique contrôle la dynamique et l'autre macroscopique est gouvernée par la première. Nous avons développé une analyse qui tient compte des déformations dues à la gravité en faisant l'hypothèse que celle-ci ne joue qu'un rôle 'statique' sans influence sur la dynamique. Le calcul et l'analyse de profils aplatis par la gravité étant long, nous avons décidé d'en reporter la description dans l'annexe C (*cf* § C.2). Il sort de cette analyse, qu'il y a une correspondance entre l'angle de contact Θ_o d'une flaque et celui Θ_o^* d'une calotte sphérique de même volume et de même rayon, celle-ci s'écrit simplement :

$$\Theta_o^* \equiv \Theta_o \cdot \zeta$$

On introduit ici une fonction ζ qui ne dépend que d'un paramètre $K \equiv R_o/L_{cap}$ qui est bien défini pour chaque goutte : $\zeta \equiv \zeta(K)$. Grâce à cela, il nous est possible d'estimer un angle 'à partir' d'un rayon et d'un volume.

4.2.2.c Résumé des mesures : une tendance générale ?

Les deux approches que nous venons de présenter pour la mesure de l'angle à l'extension maximale sont complémentaires sur plusieurs points. La mesure de l'angle de contact à l'aide de l'intégration des courbes de rayon est indirecte et nécessite une hypothèse sur le profil de la

⁴ C'est à cette méthode que nous faisons allusion dans le paragraphe § 4.2.1

goutte mais, elle est globale et effectue une moyenne de l'angle sur toute la ligne de contact. La méthode d'interférométrie est directe mais, locale et nécessite l'utilisation d'abaques sur le volume. Pour les gouttelettes les plus petites, on s'attend à ce que l'intégration du rayon donne des mesures plus précises pour les raisons que nous citons plus haut.

Nous avons sur la figure 4.14 le résumé des mesures d'angle à l'extension maximale employant les deux méthodes de mesure. En représentation logarithmique, les points se placent à peu près sur une droite de pente ~ 0.25 mais, ils s'écartent de cette tendance aux grands rayons et c'est dans le cas des huiles silicones que cet écart est le plus marqué. Ceci sous-entend que l'on ne doit pas tenir d'un seul mécanisme de compensation pour expliquer le comportement sur une large gamme de paramètre. Si l'on se reporte aux petites gouttes — aux angles forts —, on n'observe pas d'argument net en faveur de la valeur $z = 1/6 \simeq 0.15$. Nous avons plutôt privilégié la valeur $z = 1/4 \simeq 0.25$ car c'est simplement ce que donne l'approche globale que nous avons employée au paragraphe § 4.2.1 lors du calcul du rayon maximum *cf* page 87.

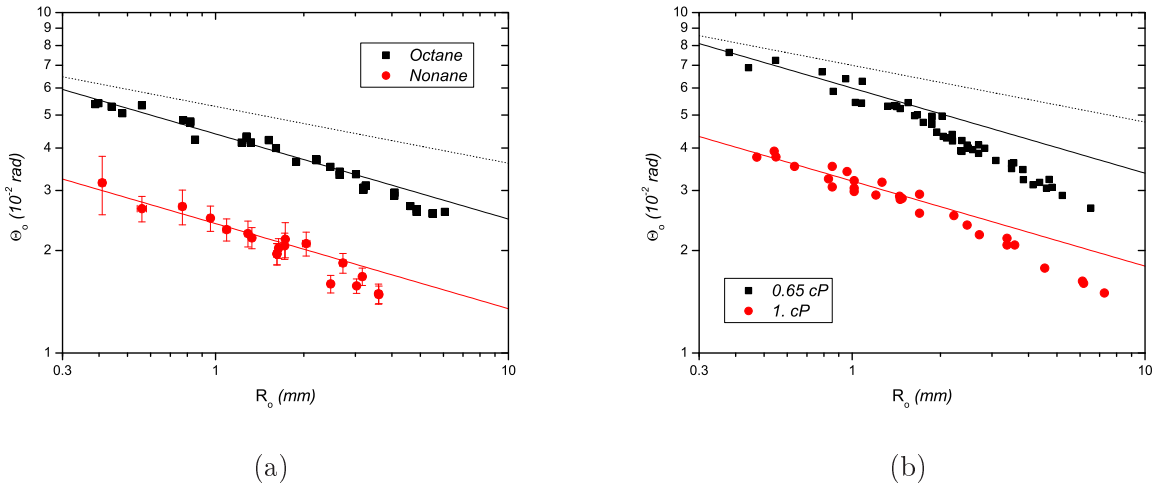


FIG. 4.14 : Angles à l'extension maximale. Les droites en trait plein correspondent à un exposant : $z = 1/4 \simeq 0.25$. Pour faciliter la comparaison à la prédiction d'un modèle de coin, nous avons indiqué la valeur $z = 1/6 \simeq 0.15$ par la droite en pointillés.

Bilan sur l'angle à l'extension maximale.

Au cours de cette campagne de mesure, nous avons dû prendre en compte la gravité. En la traitant à l'aide d'une approche simple et statique nous avons réussi à donner une image cohérente des relations vérifiées entre le rayon R_o , l'angle Θ_o et même le temps le rétraction τ_o (ce dernier point est traité à la fin de l'annexe C, § C.3).

Il apparaît donc que l'effet que l'on observe a pour origine un réel problème de raccordement d'un coin de liquide avec un substrat (*cf* profils reconstitués de la figure 4.12) dans lequel la gravité ne joue aucun rôle. Par ailleurs, la similitude entre les courbes laisse espérer qu'un même mécanisme contrôle la valeur de l'angle pour chaque liquide, la dépendance empirique $\Theta_o \propto R_o^{-1/4}$ étant assez bien observée. Par contre, nous ne sommes pas en mesure de donner une explication même qualitative à l'origine des exposants plus grands observés pour les gouttes plus grosses.

Sommaire

4.1	Pourquoi s'intéresser à l'étalement ?	79
4.2	Réflexions autour de l'extension maximale	85
4.3	Gouttes nourries	93

4.3 Gouttes nourries

avec *A. Amoussouvi et S. Herbert*

Étant donné que les courbes de l'angle de contact à l'extension maximale soulève un problème hydrodynamique pour lequel nous n'avons pas d'explication pertinente, nous avons décidé de reprendre l'analyse de la question initialement posée par *Anderson & Davis* [AD95] et *Hocking* [Hoc95] de l'angle de contact d'une goutte nourrie maintenue dans un état stationnaire. Nous abordons cette question sous l'angle d'une évaporation contrôlée par la diffusion. On peut s'attendre à une situation très différente d'une goutte à l'extension maximale car la structure des flux est cette fois-ci contrainte par l'apport constant de liquide. Les mesures d'angle de contact lorsque l'on varie le débit sont représentées sur la figure 4.15.

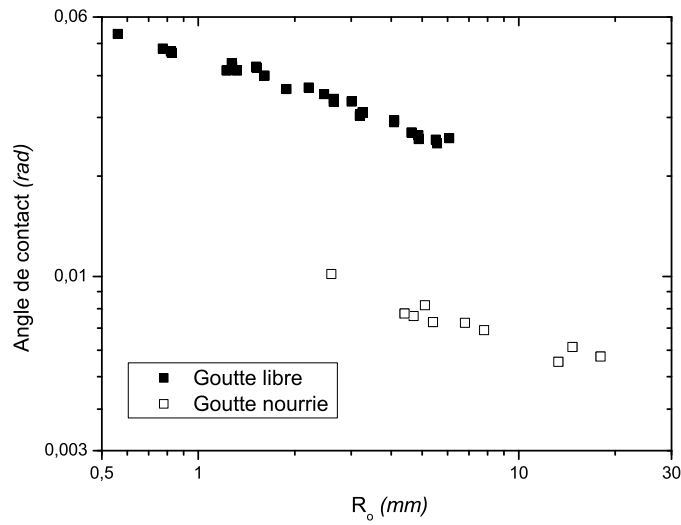


FIG. 4.15 : Angle stationnaire pour des gouttes nourries d'octane.

Des précautions particulières ont été prises dans le but de ne pas perturber l'interface liquide et pour cela la goutte est nourrie par en-dessous : un trou est percé dans un wafer épais (~ 8 mm) et la pointe d'une seringue affleure à la surface du wafer sans en dépasser. Par ailleurs, pour s'affranchir d'effets transitoires, la ligne de contact est maintenue dans un état stationnaire pendant environ cinq minutes, ce qui est très long comparé au temps qu'une gouttelette passe à l'extension maximale ($\lesssim 30$ sec).

La première chose à remarquer sur ces mesures d'angle est que pour un même rayon, c'est à dire *a priori* un même taux d'évaporation, l'angle de contact est environ 4 fois plus faible que dans le cas d'une goutte libre d'évoluer sur le substrat. En revanche, la valeur de l'exposant z que l'on peut estimer est analogue à celle précédemment mesurée sur l'octane. On trouve : $z = 0.27 \pm 0.05$, ce qui est une valeur assez proche des gouttes à l'extension maximale. Notons toutefois que la gamme de rayon balayée est plus faible que pour les gouttes libres⁵.

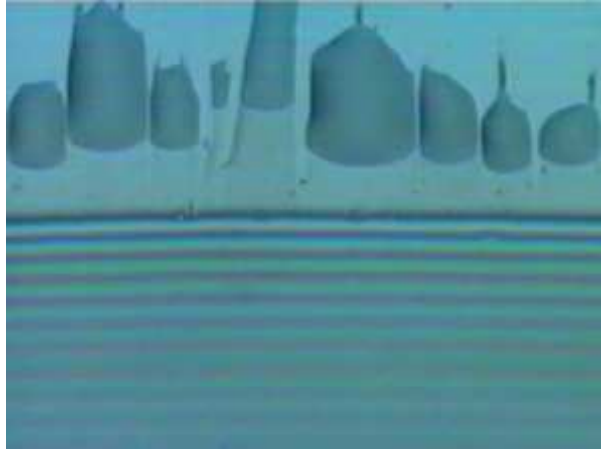
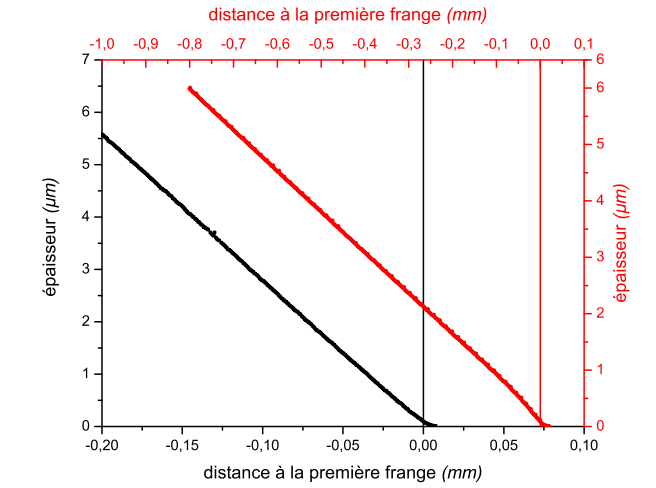


FIG. 4.16 : Image de la ligne de contact d'une goutte nourrie éclairée en lumière blanche. La goutte est stabilisée depuis cinq minutes. Largeur de l'image : 0.9 mm

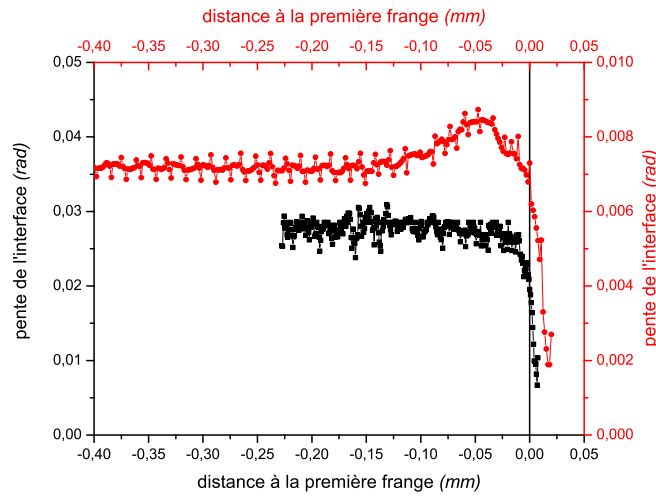
La ligne de contact est qualitativement différente du cas d'une goutte libre *cf* FIG.4.16 . Le phénomène de digitation habituellement observable de façon transitoire est entretenu en raison de l'apport continu de liquide vers la ligne de contact et des signes de gradients thermiques sont apparents.

De plus, le profil macroscopique est perturbé au niveau des deux ou trois premières franges, c'est à dire très près de la ligne de contact. En effet, on voit sur la figure 4.16 que les deux ou trois premières franges sont plus étroites que les suivantes. Ces effets sont ici très fins et afin de reconstituer le profil le plus précisément possible et d'avoir une information sur l'épaisseur entre les franges d'égale épaisseur, nous avons ici utilisé chaque pixel des images d'interférométrie en utilisant les niveaux de gris de l'intensité lumineuse. Nous avons représenté sur la figure 4.17, la comparaison entre le profil près de la ligne de contact dans le cas d'une goutte libre à l'extension maximale et dans le cas d'une goutte nourrie de même rayon $R_o \simeq 6.5 \text{ mm}$. Dans les deux cas, l'interface se raccorde asymptotiquement à un profil de pente constante (à l'échelle de l'observation $\sim 1 \text{ mm}$) mais, il est convexe *a contrario* des gouttelettes libres pour lesquelles il est concave *cf* mesure de la pente locale FIG.4.17.(b). Du fait, que l'angle de contact des gouttes nourries est beaucoup plus faible que pour les gouttes libres nous avons dû remettre les profils à la même échelle sur cette figure.

⁵ L'ouverture du trou dans le substrat étant ce jour d'environ 0.8 mm de diamètre, nous ne pouvons pas stabiliser de petites gouttes $R_o \sim 1 \text{ mm}$ sans risquer de perturber la ligne de contact



(a)



(b)

FIG. 4.17 : Comparaison des profils près de la ligne de contact entre une goutte libre à l'extension maximale (■) et une goutte nourrie (●) de même rayon R_o . Les angles étant très différents nous n'avons pas pris les mêmes échelles dans les deux cas. (a) : Profil près de la ligne de contact. Mêmes ordonnées. (b) : Pente de l'interface. Mêmes abscisses.

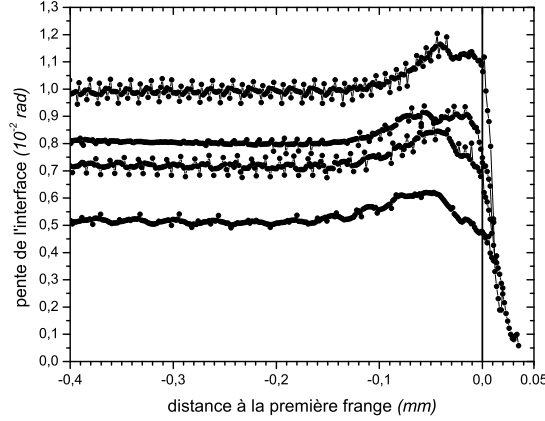


FIG. 4.18 : Pente de l'interface à proximité de la ligne de contact pour des gouttes nourries de rayon différents en fonction de la distance à la première frange noire.

Ce changement qualitatif du profil rappelle les déformations du ménisque que l'on peut observer dans l'expérience des larmes du vin [VENC95], les auteurs observent une dépression dans le ménisque macroscopique qu'ils interprètent par l'existence d'un gradient localisé de tension de surface. Ainsi, la présence de cette dépression dans le profil et la persistance des digitations nous indique qu'il y a très certainement une similitude entre leur situation expérimentale et la notre.

Par ailleurs, en se reportant à la figure 4.18, il s'avèrerait que l'effet des gradients se fait sentir à une distance donnée de la ligne de contact.

Perspectives

Si l'on considère que les signes que l'on soupçonne être des indices de gradient thermique sont locaux, on peut dire que le système reste globalement isotherme dans le cas des gouttes nourries. L'interface se raccordant à un coin de liquide d'angle bien défini, on peut alors chercher à comprendre la relation observée entre le rayon R et l'angle de contact θ . Dans un régime stationnaire, la forme de l'interface loin de la ligne de contact est déterminée par la relation :

$$\partial_r (h\bar{U}) = -j$$

avec \bar{U} qui est déterminée par la vitesse capillaire du liquide. Alors :

$$\partial_r (h\bar{U}) \sim U_{cap} \theta^4 \quad \text{et} \quad j \sim \frac{j_o}{R}$$

Cela expliquerait que la relation observée dans cette expérience de goutte nourrie entre le rayon R de la gouttelette et l'angle de contact du coin de liquide Θ soit proche de

$$\Theta_o \propto R_o^{-1/4}$$

Cette analyse est assez proche du modèle empirique précédent.

L'évaporation joue ici un rôle *ad hoc* afin de maintenir la goutte dans une situation stationnaire. Le volume de la gouttelette V étant constant, un démiurge ayant la possibilité de couper l'alimentation en liquide de la gouttelette tout en rendant celui-ci non-volatil, verrait certainement la goutte s'étaler à nouveau. Ainsi, le profil adopté par la gouttelette serait celui qui correspond à l'étalement spontané d'un liquide sur un substrat avec un raccordement non trivial de la ligne de contact au substrat.

Nous proposons cette analyse de la question en guise d'ouverture car l'expérience de gouttes nourries est récente et elle demande à être poussée afin d'asseoir notre argument. De cette expérience, il ressort que le concept de stationnarité que l'on invoque dans le modèle pour la prédiction des paramètres dynamiques à l'extension maximale est discutable. On peut se demander s'il ne doit pas être remis en cause lorsqu'il s'agit d'une ligne de contact dont la vitesse change de signe.

Il est très important de pouvoir trancher la question de l'existence d'un gradient de température qui pourrait être à l'origine de la dépression que l'on observe à proximité de la ligne de contact pour les gouttes nourries. Cela pourrait être fait en changeant la conductivité thermique du substrat ou bien choisissant un liquide moins volatil par exemple. Ce point est aujourd'hui à l'étude [Del09].

Chapitre 5

L'attrait des lignes de contact mobiles



Aveugles mesurant un éléphant. Hokusai

Pour conclure

Le but de cette thèse est de faire le point sur l'évaporation de gouttes mouillantes déposées sur un substrat. Bien que la formulation hydrodynamique du problème soit complexe, la situation physique se simplifie significativement du fait des très faibles épaisseurs de liquide et de l'utilisation d'un substrat bon conducteur thermique.

Les hypothèses concernant le processus d'évaporation, la prise en compte d'éventuels gradients thermiques ou de convection en phase gazeuse ont été analysées quantitativement et validées. Des arguments simples de nature plutôt empirique donnent une excellente description des gouttes à l'extension maximale dans une large gamme d'angle de contact. Pour les très petits angles, il est clair que l'approche numérique devra prendre le relais. Un modèle de coin simple développé par Martine Ben Amar et Areski Boudaoud rend bien compte des dynamiques de rétraction pour de petites gouttes. Dès que la taille des gouttes dépasse le millimètre, l'approche numérique s'impose également.

La spécificité de cette thèse est de combiner des études et tests expérimentaux, analyses de profils, histogramme de pesée... extrêmement fins avec une volonté d'interprétation physique synthétique de cet ensemble de résultats.

On peut aussi apporter aux numériciens qui nécessairement prendront le relais, un ensemble de données fiables dont les tendances simples auront été expliquées.

Rendons maintenant sa liberté à la ligne de contact et voyons maintenant la façon dont elle veut bien évoluer.

Deuxième partie

Gouttelettes à gradients

Chapitre 1

Mise en garde

Au cours de cette thèse nous avons été amenés à étudier l'évaporation de gouttelettes de mélanges binaires d'alcanes. À notre connaissance, l'une des premières études de la dynamique de gouttelettes de mélanges binaires volatils a été menée par *Marmur et al.* [PM87]. Dans cette référence, les auteurs s'intéressent uniquement à la phase d'étalement de mélanges parmi lesquels des mélanges d'alcanes volatils. Nous nous intéresserons essentiellement à la phase de rétraction et tâcherons de dégager des tendances dans la dynamique complexe de ce système.

Pour cette étude, nous avons choisi un système simple en ce qui concerne l'évaporation. En effet, les mélanges d'alcanes sont connus pour être idéaux ce qui implique qu'à l'équilibre entre le mélange volatil et la vapeur, la pression partielle est égale à la moyenne des pressions de saturation de chacun des corps pondérée par la concentration du mélange. L'analyse du processus d'évaporation que nous avons présentée en introduction de ce mémoire reste donc valable et dans ces circonstances, il est justifié de considérer que les composés du mélange s'évaporent indépendamment *ie* sans se voir.

Aux temps courts, le taux d'évaporation étant inhomogène, il apparaît rapidement un défaut du composé le plus volatil au niveau de la ligne de contact. Dans le cas des mélanges binaires d'alcanes, l'élément le plus volatil étant également celui de tension de surface la plus faible, cette variation de composition provoque un gradient de tension de surface dirigé vers l'extérieur qui est à l'origine d'écoulements de type *Marangoni*. Les conséquences de la présence de gradients solutaux sont généralement des effets sensibles et nous nous retrouvons dans un cas où les écoulements altèrent significativement la mobilité de la ligne de contact. Comme le débit provoqué par un écoulement sous cisaillement varie comme le carré de l'épaisseur du film tandis que le débit provoqué par un gradient de pression varie comme le cube de celle-ci, on s'attend à ce que les effets soit marqués pour des films minces. Dans cette partie nous nous baserons sur l'analyse de la dynamique de gouttelettes de corps purs qui nous servira de système de référence.

Chapitre 2

Gouttes de mélange binaire

Sommaire

2.1	Régimes d'évaporation de gouttelettes de mélange	107
2.2	Discussion sur le "diagramme de phase" d'une goutte de mélange. .	111
2.3	Évolution prédite par un modèle qualitatif	115

2.1 Régimes d'évaporation de gouttelettes de mélange

2.1.1 Modèle d'évaporation d'un mélange homogène.

Du fait de la complexité inhérente au problème de l'évaporation d'une gouttelette de mélange, nous commencerons par présenter ici les résultats d'un modèle omettant totalement l'existence de gradients, c'est-à-dire que l'on suppose la goutte homogène à tout instant. Malgré sa simplicité, ce modèle a le mérite de présenter certains traits fondamentaux de l'évaporation d'un mélange et servira de base de comparaison pour nos résultats afin de souligner l'effet des gradients.

Le mélange est constitué de n_1 molécules d'un composant 1 plus volatil, de taux d'évaporation j_1 et de n_2 molécules d'un composant moins volatil de taux d'évaporation j_2 . On introduit la concentration moyenne $x = n_1/(n_1 + n_2)$. En prenant $V = \pi/4 \cdot R^3 \theta_0$ le volume d'une calotte sphérique d'angle constant, et en négligeant les gradients, on a deux équations couplées analogues à celle d'un corps pur :

$$\frac{d}{dt}(xR^3) = -\frac{8j_1}{\theta_0} \cdot x R \quad (2.1a)$$

$$\frac{d}{dt}((1-x)R^3) = -\frac{8j_2}{\theta_0} \cdot (1-x) R \quad (2.1b)$$

$$\frac{d}{dt}R^3 = -\frac{8}{\theta_0} [j_1 x + j_2 (1-x)] R \quad (2.2)$$

La première équation décrit la perte nette du constituant le plus volatil intégrée sur tout le volume de la goutte, la seconde, celle du moins volatil et la troisième, la perte de volume due à l'évaporation, n'est que la somme des deux premières. Nous avons résolu numériquement ce système pour différentes concentrations en phase de rétraction (FIG. 2.1.1). Nous omettons ici toute contribution d'origine hydrodynamique, les seuls flux mis en jeu permettant de maintenir une forme de calotte sphérique. Il ressort clairement des courbes de la figure 2.1.1 que, pour

toutes les concentrations, l'évolution du rayon d'une goutte de mélange reste intermédiaire entre celle des liquides purs constituant le mélange. Ceci n'a rien d'étonnant puisque, dans notre modèle, le système est un mélange homogène s'évaporant comme la moyenne pondérée des deux constituants — équation (2.2) —. Cette affirmation sera discutée par la suite. Soulignons qu'un trait important du modèle est que la concentration du mélange x est une fonction monotone décroissante et qu'à l'exception des gouttes de liquide pur, le rayon des gouttes de mélange se raccorde aux temps longs sur la courbe du composé le moins volatil.

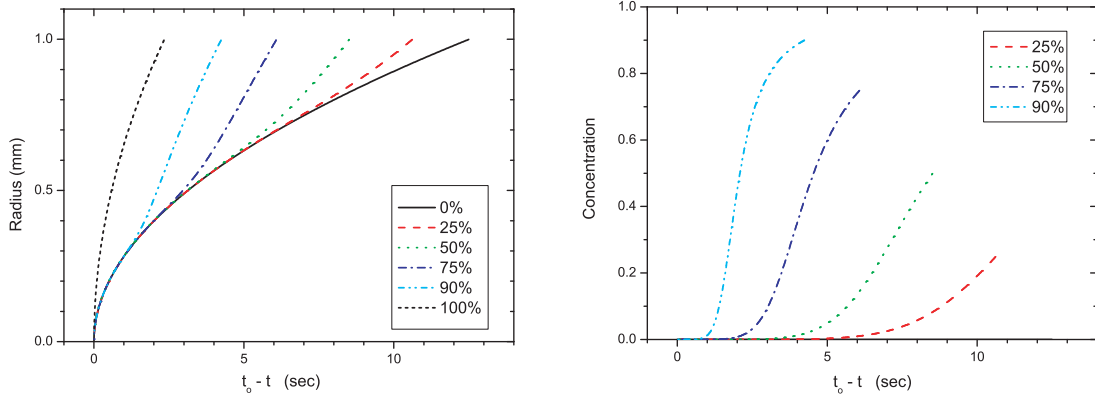


FIG. II.1 : Modèle d'évaporation d'un mélange homogène. Rayon initial 5 mm. L'angle de contact est supposé constant et égal à $\theta_0 = 0.02 \text{ rad}$. Valeurs des paramètres d'évaporation correspondant au mélange heptane dans l'octane $j_1 = 16 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^2/\text{s}$ et $j_2 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^2/\text{s}$. **à gauche :** représentation *log-log* du rayon en fonction de l'intervalle de temps avant disparition $t_o - t$. **à droite** représentation linéaire de la concentration en fonction de $t_o - t$. Comme on peut s'y attendre, le temps de vie d'une gouttelette de mélange homogène décroît linéairement avec x_o .

2.1.2 Résultats sur l'évaporation d'un mélange

2.1.2.a Concentrations faibles.

Nous présentons dans cette section une partie de nos résultats expérimentaux concernant l'évolution du rayon de la goutte au cours du temps (FIG. II.2). Les courbes sont tracées en échelle linéaire en fonction de $t_0 - t$, cette représentation nous permettant de privilégier la phase de rétraction. Pour les faibles concentrations de l'élément le plus volatil, le rayon de la goutte retombe toujours sur la courbe de l'élément le moins volatil avant la disparition complète de la goutte. Nous observons que ce fait est robuste puisqu'on l'observe aussi bien pour des mélanges d'hexane dans l'octane que dans des mélanges d'heptane dans l'octane. Ceci montre bien qu'il est possible de définir un temps au bout duquel la présence du second composant ne se fait plus sentir sur les lois d'évolution du rayon mais sans dire pour autant qu'il a disparu. En effet, notre modèle de goutte homogène est soluble analytiquement pour les faibles concentrations et il en ressort que la concentration tend asymptotiquement vers zéro lorsque $t \rightarrow t_0$ en suivant une loi de la forme :

$$x(t) \propto (t_0 - t)^{\beta \Delta_j / R_0^2} \quad (2.3)$$

avec $\beta = \frac{8}{\theta_0}$, $\Delta_j = (j_1 - j_2) > 0$ et R_0 le facteur de proportionnalité dans $R(t_0 - t) = R_0 \cdot \sqrt{t_0 - t}$.

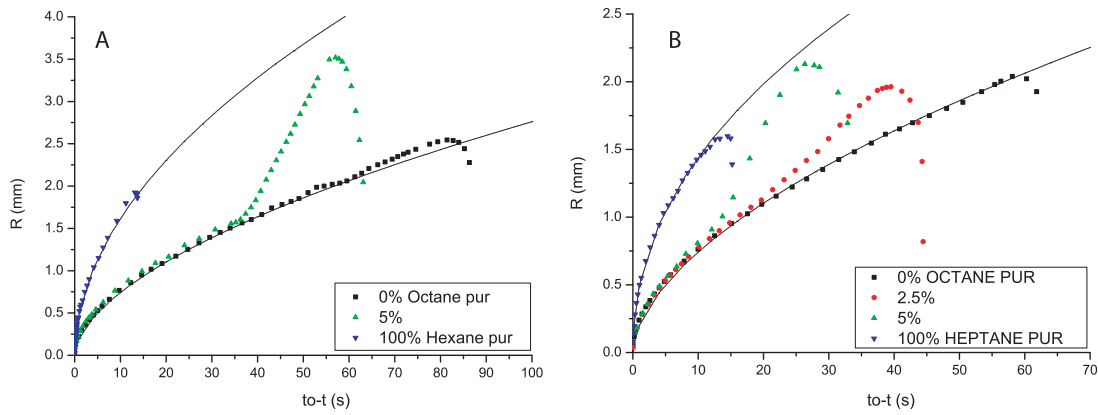


FIG. II.2 : Gouttes de mélange typiques aux faibles concentrations et pour un volume initial donné A) hexane-octane $V = 0,6\mu L$ & B) heptane-octane $V = 0,4\mu L$

2.1.2.b Concentrations moyennes et fortes.

Nous venons de voir que notre modèle simple de goutte homogène illustre assez bien le comportement de la goutte pour les faibles concentrations de composé le plus volatil. Par contre, pour des concentrations plus importantes, on observe un changement radical dans l'évolution du rayon de la goutte qui n'est pas prédit par le modèle. Pour constituer la figure II.3, nous avons repris les courbes de la figure II.2 que nous avons complétées par les courbes de gouttes de concentration plus importante. Le fait le plus marquant est que ces nouvelles courbes ne sont plus comprises dans la limite définie par les rayons des corps purs. En fait, elles ne retombent jamais sur le comportement du corps pur le moins volatil. Par ailleurs, l'absence de courbes pour les concentrations intermédiaires traduit l'existence d'une fourchette de concentrations pour lesquelles il est impossible de définir t_0 parce que les gouttes changent de comportement. Nous reviendrons plus en détail sur ce qui se passe dans cette gamme de concentration dans le chapitre 2.2 de cette partie.

Nous arrivons à un fait remarquable qui est que pour un volume initial donné, les gouttes de mélange de concentration supérieure à 10% s'évaporent en un temps plus court que chacun des composés purs pris indépendamment (FIG. II.4). Le rayon ne se trouvant pas entre les valeurs extrêmes définies par les corps purs, il diffère forcément de la moyenne des corps purs pondérée par la concentration. L'interprétation qui s'impose alors à nous est qu'il existe une concentration limite au-dessus de laquelle les gradients solutaux sont prépondérants dans la phase de rétraction et la goutte ne peut donc plus être considérée comme homogène, même dans un modèle qualitatif.

2.1.3 Rôle des gradients solutaux à l'étalement.

L'expérience montre donc que l'évolution du rayon dépend de la concentration initiale de la goutte. Il faut également considérer l'effet du volume initial. Pour rendre compte de l'effet des gradients à l'étalement, nous avons effectué une statistique sur les valeurs du R_{max} lorsque l'on varie ces deux paramètres. Le résultat de cette étude est que l'effet des gradients solutaux sur la valeur du R_{max} est très nettement mesurable. Il sont très importants pour des mélanges allant de 10% à 95%, concentrations pour lesquelles la goutte s'étale plus d'une fois et demie plus loin qu'en présence de gradients thermiques seulement.

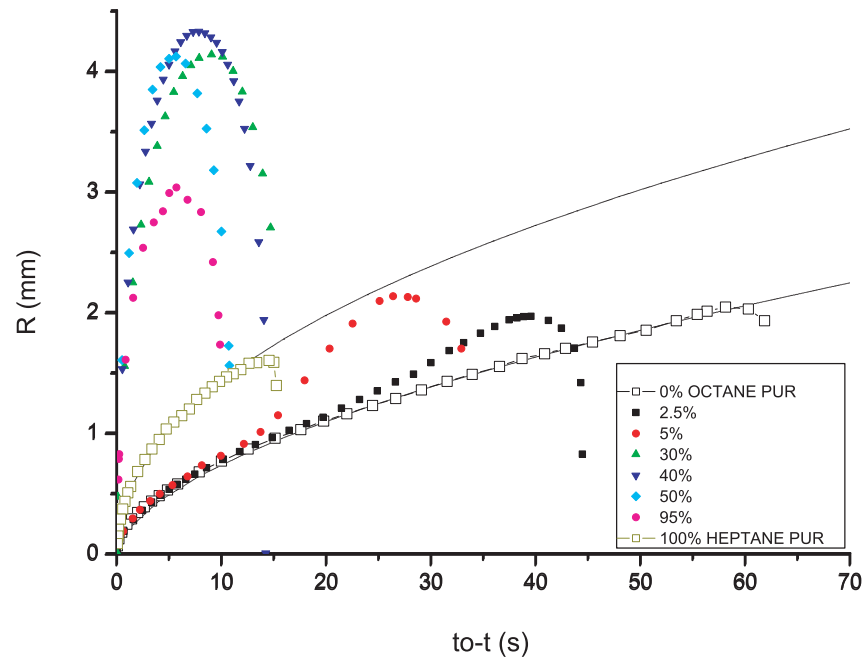


FIG. II.3 : Evolution du rayon en fonction de $t_0 - t$ pour différentes concentrations d'un mélange d'heptane dans l'octane et un volume initial $V = 0.4\mu L$ donné.

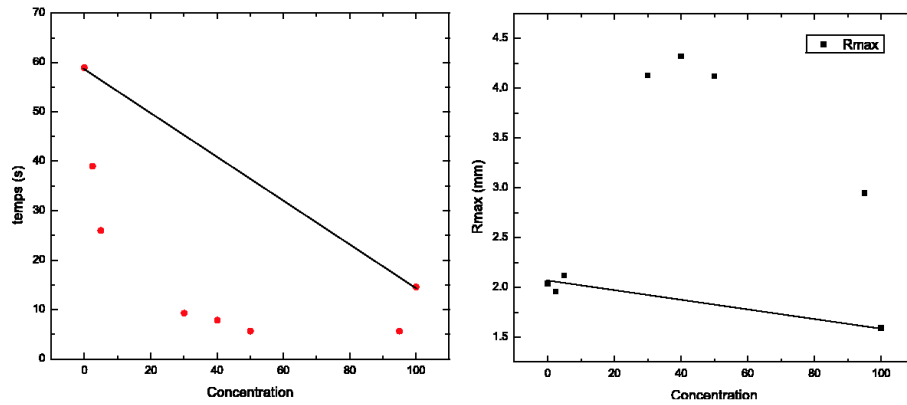


FIG. II.4 : Mélange d'heptane dans l'octane pour un volume donné. A) \bullet τ_o durée de la rétraction, B) \blacksquare R_{max} , rayon à l'extension maximale. Les deux séries de points correspondent à la figure II.3 .

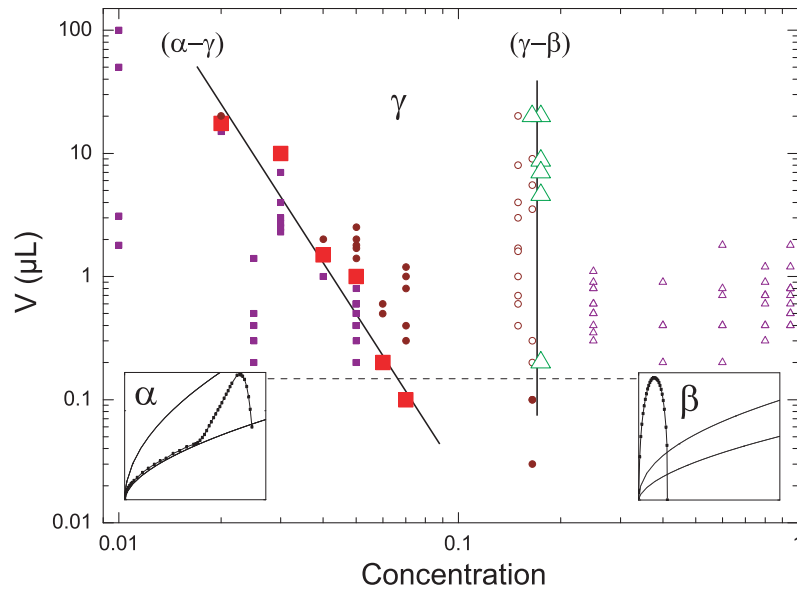


FIG. II.5 : Diagramme de phase concentration-volume (x - V) d’une goutte de mélange réalisé pour un mélange d’heptane dans l’octane.
Légende : ■ régime α ; Δ régime β ; \circ & \bullet régime intermédiaire γ .

2.2 Discussion sur le “diagramme de phase” d’une goutte de mélange.

2.2.1 Description du diagramme de phase.

L’évolution d’une goutte de mélange laisse apparaître un nombre de situations très variées — voire exotiques — que nous avons réussi à classer précisément suivant deux paramètres que nous contrôlons sur l’état initial de la goutte, à savoir : la concentration initiale et le volume déposé. Le “diagramme de phase” d’une goutte de mélange d’heptane dans l’octane est représenté sur la figure II.5. La ligne en pointillés indique les plus petits volumes que nous pouvons actuellement déposer avec précision et délimite ainsi la zone dans laquelle nous avons fait une étude systématique du diagramme. Aux volumes étudiés, le diagramme se divise en trois zones α , β et γ . On s’attend bien sûr à retrouver aux deux limites extrêmes, $x = 0$ et $x = 1$, le comportement de l’octane pur et de l’heptane pur respectivement pour tous les volumes. Dans les zones α et β , les gouttes sont stables. Nous obtenons les résultats présentés à la section 2.1.2. Ces deux zones sont désignées schématiquement par des courbes typiques du rayon en fonction de $t_0 - t$. En régime α , les gouttes retombent sur le comportement d’un corps pur au bout d’un temps donné contrairement au régime β . En revanche, dans la zone intermédiaire γ , les gouttes sont instables, c’est-à-dire qu’elles ne gardent pas une forme simple et se divisent en deux morceaux disjoints. Sur ce diagramme, les points sont des observations expérimentales. Ils permettent de classer les gouttes suivant le régime dans lequel elles se trouvent. Nous avons mis en valeur les points se trouvant à la limite entre deux régimes en les agrandissant tout en conservant le symbole associé au régime stable. Pour marquer les limites entre les différents régimes, les droites en trait plein sont une interpolation de ces points expérimentaux. Nous ne pouvons pas dire pour l’instant ce qu’il advient des zones α et β pour des volumes inférieurs à $0.03\mu L$.

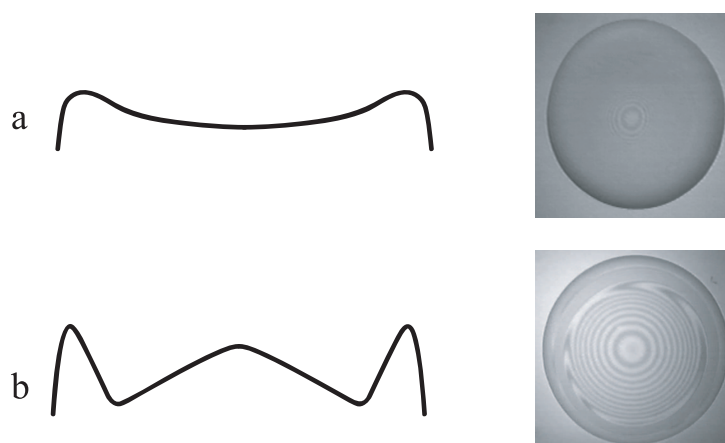


FIG. II.6 : Situation à deux extrema locaux et à trois extrema locaux.

On s'attend à ce que dans les régions avoisinant la limite de stabilité des régimes α et β respectivement, les gouttes soient fortement déformées. En fait, des mesures interférométriques ont mis en évidence l'existence de déformations dans la quasi-totalité du diagramme. Même dans les zones α et β , les gouttes peuvent prendre des formes représentées schématiquement sur la figure II.6 avec deux voire trois extrema locaux. La taille du bourrelet ainsi créé varie au cours du temps et dépend de façon très nette des paramètres de contrôle.

2.2.2 Discussion sur la stabilité des gouttes de mélange.

2.2.2.a Disparition du régime α .

Comme l'indique le diagramme II.5, les gouttes de faible concentration se déstabilisent lorsque l'on augmente le volume initial ou bien lorsque l'on augmente la concentration. Le volume limite où apparaît l'instabilité diminue lorsque la concentration augmente. Pour une concentration de 7%, il est de l'ordre de $0.1\mu L$ alors qu'il est de l'ordre de $10\mu L$ pour une concentration de 3%.

Lorsque l'on s'approche du volume limite par des valeurs inférieures, les gouttes se percent au centre un court instant avant de se refermer par capillarité. Une goutte de même type que celle du schéma II.6 .a, peut évoluer vers cette situation. L'évolution du rayon de la goutte n'est alors pas énormément perturbée puisque la goutte se rattrape à terme sur une forme de calotte et, comme nous le soulignons précédemment, les dynamiques se raccordent à celle du corps pur le moins volatil (*cf* FIG.II.3). Ces gouttes limites sont indiquées sur le diagramme II.5 à l'aide des gros "■". Dans la zone α , l'ensemble des gouttes adoptent une forme creusée comme sur II.6 .a avant de reprendre la forme d'une calotte sphérique.

Au-dessus du volume limite, les gouttes adoptent des formes nouvelles avec trois extrema locaux semblables à la figure II.6 .b. De plus, il existe un instant précis dans la vie de la goutte pour lequel celle-ci se perce en son sein. La figure II.7 illustre le scénario suivant lequel s'opère cette déstabilisation. Sur le diagramme II.5 de façon générale, les "■" positionnent les gouttes stables et les "o", les gouttes instables.

En raison de la grande variété de formes que peuvent prendre les gouttes, nous avons placé sur la figure II.11 un ensemble de schémas explicatifs sur l'évolution de ces gouttes au cours du temps en fonction des paramètres de contrôle x et V .

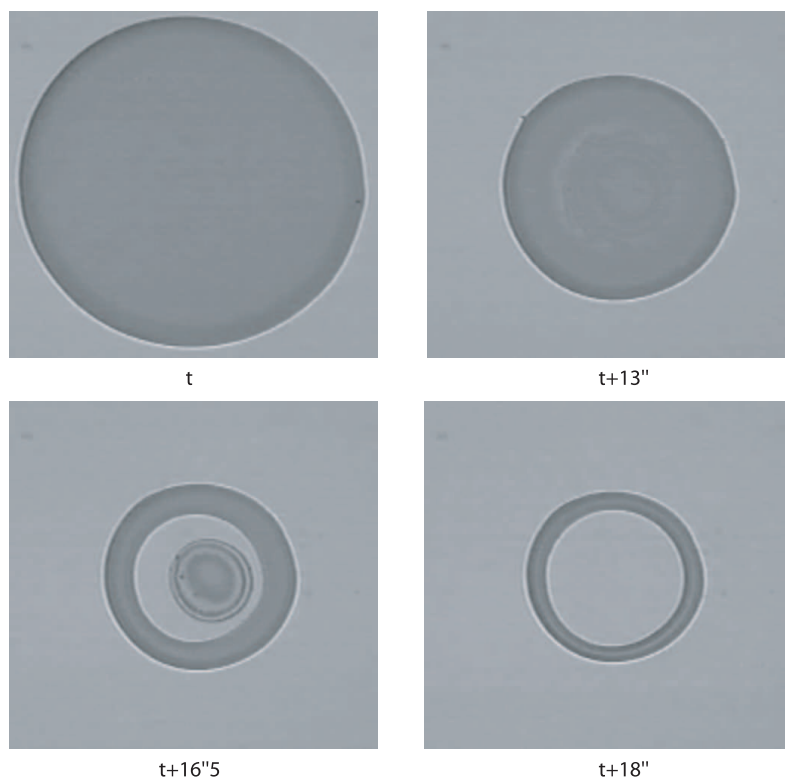


FIG. II.7 : Scénario de déstabilisation d’une goutte de mélange d’alcane vers une forme de tore. Les temps sont comptés à partir de l’extension maximale de la goutte. *Descriptif* : Au moment de l’extension maximale la goutte est très plate et possède un seul extremum local. Des déformations apparaissent dans la phase de rétraction : à $t + 13'$, la goutte se creuse (le minimum est visible comme étant la zone claire dans la goutte). La goutte craque dans la zone la plus mince prenant alors la forme d’un tore. *Caractéristiques de la goutte* : mélange d’heptane dans l’octane à 7% $V = 0.4\mu L$

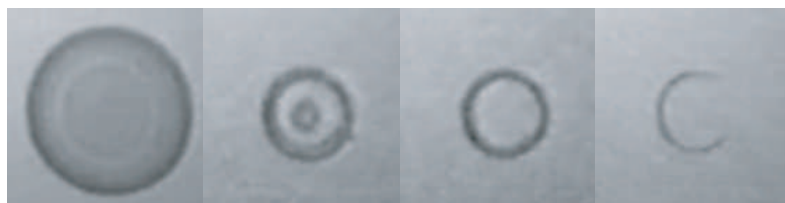


FIG. II.8 : $R_{max} \sim 1 \text{ mm}$. *Caractéristiques de la goutte* : mélange d’heptane dans l’octane à 16.5% V (estimé à l’aide d’abaques) $\sim 0.01\mu L$

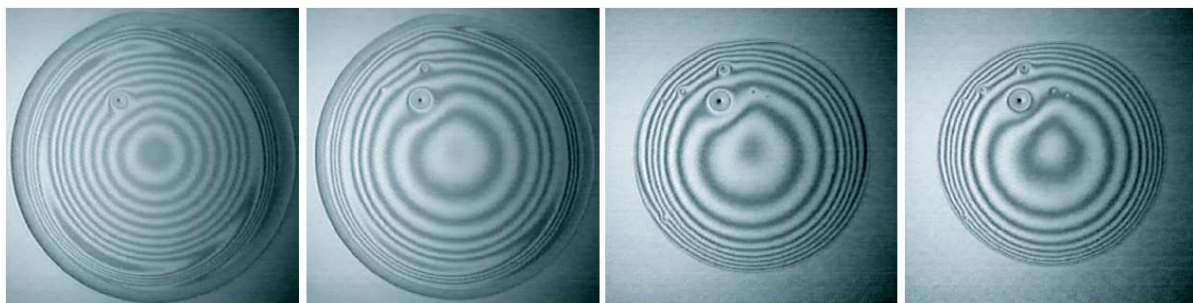


FIG. II.9 : Apparition du régime β . *Caractéristiques de la goutte* : mélange d'heptane dans l'octane à 17.5% $V = 0.6\mu L$.

2.2.2.b Disparition du régime β

Contrairement à la limite de stabilité du régime α , celle du régime β vers le régime γ ne montre pas de dépendance claire vis-à-vis du volume déposé. Nous estimons que la concentration limite est comprise entre 16.5% et 17.5% pour des volumes compris entre $0.1\mu L$ et $10\mu L$ ce qui est une variation trop rapide compte tenu de notre précision expérimentale. La forme d'une goutte pour les mélanges de forte concentration — régime β — présente les mêmes caractéristiques qu'aux faibles concentrations au dessus du volume limite, c'est à dire l'existence de trois extrema locaux et non plus deux au maximum comme dans le régime α . Cependant, la goutte ne perce pas. Le bourrelet disparaît en même temps que la goutte passe d'une situation avec trois extrema à une situation à un extremum. La figure II.9 montre l'évolution d'une goutte de concentration proche de la concentration limite. Les lignes de niveau indiquent clairement la disparition d'un minimum local sans toutefois que la goutte ne perce. Pour une concentration initiale de $x = 17.5\%$, les gouttes sont toutes stables, ce sont les grands “ Δ ” sur le diagramme. Notons que pour des concentrations de l'ordre de 50% le bourrelet disparaît dans la phase d'étalement et non plus dans la phase de rétraction. Nous n'avons pas poussé plus loin cette remarque.

Si l'on diminue très légèrement la concentration de la goutte, on retrouve un comportement similaire au régime γ pour les faibles concentrations (FIG. II.10). Toutefois, la goutte ne se scinde pas de façon aussi marquée que sur la figure II.7 .

Nous avons énoncé un critère de stabilité plus général afin d'englober dans une même définition les deux scénari de déstabilisation que nous pouvons rencontrer. Une goutte est dite instable s'il est possible, à un instant donné, de tracer une droite passant par le centre de la goutte rencontrant successivement : le liquide ; le substrat ; le liquide à nouveau. Les gouttes des figures II.10 et II.7 ne sont pas stables en revanche, la goutte de la figure II.9 l'est.

La figure II.10 montre qu'une goutte peut se percer sans nécessairement aboutir à la forme d'un tore. Nous avons observé que, pour les valeurs des paramètres de contrôle comprises dans la zone intermédiaire γ , lorsque que l'on augmente l'un des deux paramètres de contrôle, on arrive dans une situation où le tore disparaît avant le cœur de la goutte. A titre d'exemple, le volume des gouttes représentées sur les figures II.7 et II.10 sont comparables, seule leur concentration initiale diffère réellement et les deux gouttes présentent bien cette caractéristique. Les gouttes dont nous avons pu déterminer que la partie centrale disparaît en dernier sont représentées sur le diagramme par le symbole “o” afin de les différencier des gouttes disparaissant avec la forme d'un tore qui, elles, sont représentées par le symbole “●”.

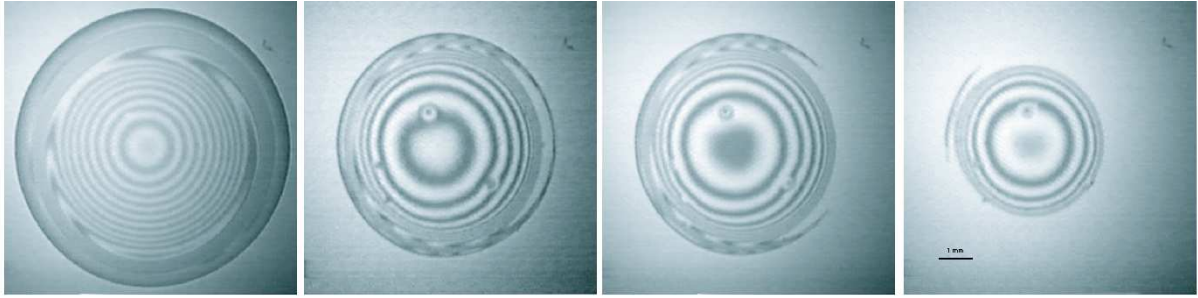


FIG. II.10 : Scénario de déstabilisation d'une goutte de mélange d'alcanes lorsque l'on augmente l'un des deux paramètres de contrôle dans la zone intermédiaire. *Descriptif :* Au moment de l'extension maximale la goutte possède trois extrema locaux. Dans la phase de rétraction, la goutte se perce dans sa zone la plus mince et se scinde. La partie centrale disparaît en dernier. *Caractéristiques de la goutte :* mélange d'heptane dans l'octane à 15% $V = 0.6\mu L$

Il nous vient maintenant une image unifiée des morphologies que présentent les gouttes de mélange en fonction de leur concentration initiale et du volume déposé. Si l'on fixe le volume de la goutte déposé et que l'on augmente la concentration, on passe successivement par une zone où la goutte récupère le comportement d'un corps pur puis une zone où la goutte craque et enfin une zone où la goutte paraît à nouveau stable. Il ne faut pas se méprendre toutefois, les gouttes de forte concentration sont assez pathologiques puisqu'elles sont vraisemblablement le siège d'importants gradients solutaux. Des mesures de profil de goutte dans cette région — de forte concentration — ont montré que la goutte n'a pas la forme d'une calotte sphérique après disparition du bourrelet. Au moment où la goutte craque et qu'elle se scinde en deux, il s'opère un changement qualitatif notable si c'est la partie centrale ou bien le tore qui s'évapore en premier. Finalement, aux plus fortes concentrations, la partie centrale met plus de temps que la partie extérieure à s'évaporer ce qui provoque la stabilisation vers le régime β .

2.3 Évolution prédite par un modèle qualitatif

2.3.1 Description du modèle

Comme nous le disions en introduction, l'inhomogénéité du taux d'évaporation provoque d'importantes variations de la concentration locale dans la goutte. Les déformations dramatiques que nous avons observées sont la preuve de l'existence d'un cisaillement important et inhomogène lié à l'existence de gradients solutaux. Étant donné la complexité du problème, il ne nous a pas été possible de faire un modèle décrivant les morphologies des gouttes même d'un point de vue qualitatif. Cependant, il est possible de comprendre assez bien les phénomènes en jeu grâce à des modèles simples ne tenant compte que de l'évaporation.

En l'absence de diffusion et de flux hydrodynamique, le bilan d'évaporation local prend la forme :

$$\frac{\partial}{\partial t}(hx) = -j_1 x f(r) \quad (2.4a)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(h(1-x)) = -j_2(1-x) f(r) \quad (2.4b)$$

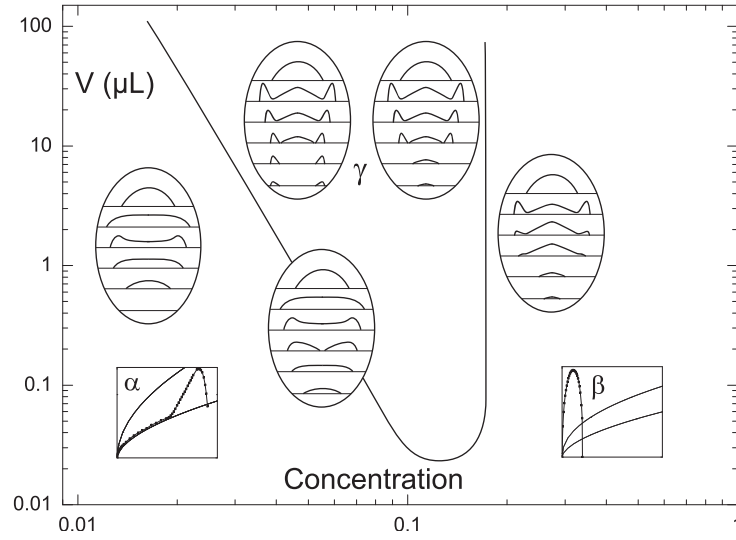


FIG. II.11 : Evolution schématique des gouttes en fonction des paramètres de contrôle.

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -[j_1 x + j_2(1-x)] f(r) \quad (2.5)$$

où $x \equiv x(r, t)$ représente la concentration relative locale, $h \equiv h(r, t)$ l'épaisseur du film et le taux d'évaporation $f(r) \equiv \frac{1}{R}\phi(r/R)$ peut être assimilé à la solution stationnaire de l'analogie électrostatique. Toutes ces grandeurs dépendent maintenant de l'espace. De façon analogue au modèle de goutte homogène, la première équation décrit la perte locale du constituant le plus volatil, la seconde, celle du moins volatil et la troisième, la perte de volume due à l'évaporation, n'est que la somme des deux premières. Pour prendre en compte la diffusion, il suffirait d'ajouter un terme en $\pm D_m \nabla(h \nabla x)$ dans le membre de droite des équations (2.4a) et (2.4b). Ces équations de conservation sont valables si l'homogénéisation de la concentration se fait instantanément dans l'épaisseur de la goutte ce qui est très certainement le cas puisque l'épaisseur est de 100 à 1 000 fois plus faible que le rayon. En combinant (2.4a) et (2.5), il vient une équation sur x :

$$\frac{\partial x}{\partial t} = -\Delta_j \cdot \frac{f(r)}{h(r)} \cdot x(1-x) \quad (2.6)$$

avec $\Delta_j = (j_1 - j_2) > 0$ la différence des taux d'évaporation.

Dans cette équation, le temps intervient en divers endroits :

- dans la forme de la goutte, $h \equiv h(r, t)$
- dans le rayon de la goutte, $R \equiv R(t)$
- a priori dans la forme du taux d'évaporation $f \equiv f(r, t)$. Ici, nous avons implicitement supposé que l'atmosphère se trouve en situation stationnaire.

En supposant que $h \equiv h(r)$ et R ne varient pas trop au cours du temps — analyse valable aux temps courts —, l'intégration de (2.6) par rapport au temps donne une relation qui sera le point central de notre raisonnement par la suite :

$$\frac{x}{1-x} = \frac{x_0}{1-x_0} e^{-g(r)t} \quad (2.7)$$

où $x_0 \equiv x(r, t = 0)$ représente la distribution initiale de soluté. La fonction $g(r) \equiv \Delta_j \cdot f(r)/h(r)$ est toujours positive car $\Delta_j = (j_1 - j_2) > 0$. En l'absence de diffusion et de tout flux hydrodynamique, la concentration locale diminue au cours du temps avec un temps caractéristique $\tau_e(r) = 1/g(r)$. La définition de la fonction $g(r)$ est délicate puisqu'elle contient $h(r)$ qui est une inconnue du problème modifiée elle-même par la perte du constituant le plus volatil. Ceci explique la difficulté de mener un calcul "exact" comme dans la majorité des problèmes à frontières libres et justifie l'emploi du terme modèle qualitatif.

2.3.2 Analyse aux faibles concentrations

Pour savoir à quel endroit la goutte a tendance à se creuser, nous avons cherché l'endroit où le cisaillement de la surface — proportionnel aux gradients — est maximum. Autrement dit, nous avons cherché la valeur de r qui satisfait la condition suivante :

$$\frac{\partial \tau}{\partial r} = 0 \quad \text{i.e.} \quad \frac{\partial^2 x}{\partial r^2} = 0 \quad (2.8)$$

où l'on utilise le fait que dans le cas des alcanes, la tension de surface est une fonction affine de la concentration x . Dans le cas d'une concentration initiale faible $x_0(r) \ll 1$ l'équation (2.7) prend une forme simple :

$$x(r, t) = x_0 e^{-gt} \quad (2.9)$$

Dans le cas où la concentration est homogène $x_0(r) = x_0$, il vient une relation importante qui définit la position des gradients maximum :

$$\left[\frac{\partial g(r)}{\partial r} \right]^2 = \frac{\partial^2 g(r)}{\partial r^2} \quad (2.10)$$

A ce stade, nous devons faire le choix de la fonction $g(r)$. Si l'on prend une forme de calotte sphérique d'angle θ_0 petit mais constant : $h(r) = R\theta_0/2 \cdot (1 - (r/R)^2)$ et $f(r) = \frac{1}{R}\phi(r/R)$, alors $g(r) = f/h$ croît de façon monotone et diverge aux bords de la goutte. La relation (2.10) donne la position du maximum du cisaillement pour $\xi \equiv r/R$:

$$\xi^2 = \alpha(t)(1 - \xi^2)(1 + 4\xi^2) \quad (2.11)$$

avec $\alpha(t) = \frac{R^2 \theta_0}{6 \Delta_j t}$ et qui ne dépend pas de x_0 . La résolution de cette équation n'est pas simple, graphiquement il ressort que le maximum de cisaillement se rapproche du centre au cours du temps (FIG. II.12). L'évaporation a donc pour effet de créer des gradients dirigés vers l'extérieur qui font que la goutte a tendance à se creuser au centre. Toutefois, étant donné que la concentration tend uniformément vers zéro, l'amplitude de ces gradients tend également vers zéro lorsqu'ils se rapprochent du centre. Cela explique que les gouttes en régime α récupèrent à terme une forme de calotte qui est la forme d'équilibre pour une goutte de corps pur en phase de rétraction. Remarquons que le choix d'une fonction $h(r)$ précise n'est pas déterminant qualitativement : nous aurions obtenu qualitativement les mêmes résultats que précédemment si nous avions pris une goutte en forme de disque.

Aux fortes concentrations $x_0 \simeq 1$, l'analyse du modèle est plus complexe car on doit conserver l'équation (2.7) non simplifiée. Cependant, nous obtenons qualitativement le même comportement c'est-à-dire, qu'à un instant donné, l'évaporation tend à ramener la position du maximum de cisaillement vers le centre pour une forme de calotte sphérique.

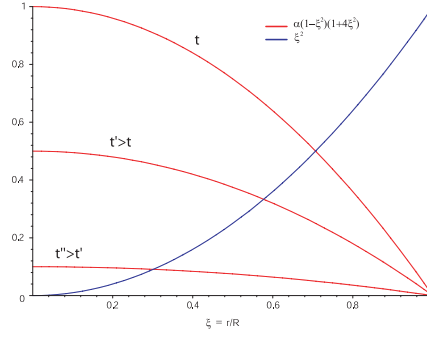


FIG. II.12 : Résolution graphique de l'équation (2.11). Pour faciliter la visualisation du maximum de gradient, nous avons choisi des paramètres tels que $R^2\theta_0/6\Delta_j = 1$

2.3.3 Un mécanisme de déstabilisation du régime α

Nous avons vu que les gouttes faiblement déformées ont tendance à creuser aux alentours de la position du maximum de gradients et que ces gradients se déplacent vers le centre. Ceci est en accord qualitatif avec la partie du régime α dans laquelle les déformations ne sont pas trop importantes (V et x petits).

Les caractéristiques de la fonction $g(r)$ peuvent être radicalement changées avec un autre choix de profil de goutte. Grâce au modèle simple aboutissant à l'équation (2.9), nous comprenons assez bien comment une goutte déformée peut conduire à la situation pathologique d'une goutte qui se perce. Si nous partons d'une forme de goutte caractéristique du régime α présentant un bourrelet prononcé, la fonction $g(r)$ peut devenir non monotone. Cela implique que la concentration diminue moins vite dans le bourrelet et alors, il peut apparaître une situation où le cisaillement change de signe, ce qui accentue l'effet du cisaillement créé par les gradients.

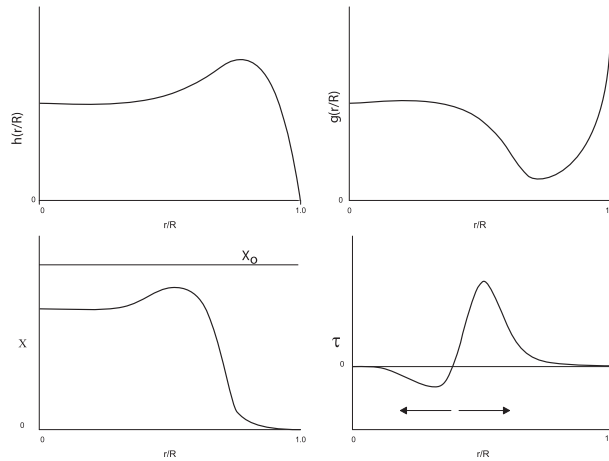


FIG. II.13 : $h(r)$; $g(r)$; $x(r)$ & $\tau = \nabla x$.

Notons pour finir que, dans la dynamique de la goutte, la diffusion et la capillarité ont toujours un effet stabilisant. En effet, la diffusion a pour effet de diminuer l'amplitude des gradients et

la capillarité fait que la goutte tend à prendre une forme de calotte lorsqu'elle est homogène. La disparition des régimes α et β au profit du régime γ est provoquée par l'inefficacité de ces processus stabilisants.

Cependant, la capillarité et la diffusion seront toujours dominantes pour de petites tailles de goutte. Il doit donc exister un volume en-dessous duquel la goutte s'évapore comme une goutte de liquide homogène. On suspecte donc que, les gradients ne créant plus un cisaillement suffisant pour que la goutte craque à ces volumes, il sera possible de passer continûment du régime α au régime β aux très faibles volumes — typiquement, inférieurs à $0.01\mu L$ —. Cette remarque permet également de comprendre le rôle du volume de la goutte dans la transition $\alpha \rightarrow \gamma$.

Chapitre 3

Ouverture

Conclusion sur les gouttes de mélanges

Rien ne laissait présager a priori des formes de gouttes peu orthodoxes que nous avons rencontrées au cours de cette étude. Celle-ci reste partiellement inachevée mais, a l'intérêt d'avoir soulevé un grand nombre de questions sur un problème d'intérêt. Il s'agit à l'évidence d'un problème nouveau qui mérite certainement une étude approfondie prenant en compte notamment les termes de transport — la diffusion et l'advection par les flux hydrodynamiques — occasionnés par l'apparition de ces gradients solutaux. Toutefois, c'est le caractère fortement non-linéaire du couplage entre la forme de la goutte, le profil de concentration et ces termes de transport qui, contribuant à la complexité du problème, est pour l'instant un obstacle à toute théorie quantitative du phénomène. Ceci est d'ailleurs souvent le cas pour les problèmes à frontières libres.

Cette étude s'inscrit tout à fait dans la thématique que poursuit notre groupe sur l'évaporation de liquide en situation de mouillage total et elle a permis avant tout de caractériser un système modèle capable de magnifier l'effet des gradients tout en offrant un paramètre de contrôle simple : la concentration initiale relative du composé le plus volatil x_0 . Grâce à cela, de nouvelles études pourront certainement être menées sur ce système notamment dans le but de comprendre l'incidence des gradients sur la définition de l'angle de contact de la goutte ainsi que dans les problèmes de mise à l'échelle auxquels nous sommes toujours confrontés. En effet, nous avons vu que les gouttes de mélange s'étalent plus que les gouttes de liquide pur à cause du cisaillement dirigé vers l'extérieur qui est généré par l'évaporation. Ce cisaillement se faisant sentir dès la phase d'étalement, il est possible aux très faibles concentrations de se placer dans la situation où les gradients ne seraient effectifs que lors de la phase d'étalement et ainsi de jouer sur l'état de la gouttelette à l'extension maximale. Par ailleurs, l'élaboration d'un "diagramme de phase" en fonction de la concentration initiale et du volume déposé a apporté beaucoup à la compréhension globale du phénomène d'évaporation d'une goutte de mélange. Le diagramme permet de mettre en évidence l'existence d'une région dans laquelle la diffusion et la capillarité jouent bien leur rôle stabilisant. Une discussion qualitative sur le rôle déstabilisant de l'évaporation pouvant conduire à une goutte en forme de tore lorsque la diffusion devient inefficace permet de bien comprendre pourquoi la limite de stabilité du régime α vers le régime γ dépend à la fois de la concentration initiale et du volume déposé. En revanche, le régime d'évaporation β reste l'objet de nos interrogations.

ANNEXES

Annexe A

Tableaux complémentaires

A.1 Constantes physiques des liquides étudiés

	M_w $g/mole$	γ mN/m	ρ $10^3 kg/m^3$	η $mPa.s$ (cP)	L_{cap} mm	U_{cap} m/s	j_o $10^{-10} m^2/s$ ($10^{-4} mm^2/s$)
EAU							
	18	72	1	1	2.7	72	2.5
ALCANES							
hexane	86	18.4	0.66	0.33	1.67	56	34
heptane	100	20.1	0.68	0.41	1.72	49	16
octane	114	21.8	0.70	0.54	1.76	40	3.5
nonane	128	23.0	0.72	0.71	1.79	32	1
HUILES SILICONES							
linéaires							
HMDS	162	15.9	0.76	0.65 cP	1.44	24	17
OMTS	237	17.4	0.82	1 cP	1.46	17	5.0
DéMTS	311	18.0	0.85	1.5 cP	1.45	12	1.0
DoMPS	384	18.7	0.88	2 cP	1.46	9	0.2
Cycliques							
OMCTS	297	18	0.96	2.24	1.37	8	2.3

TAB. A.1 : Constantes physiques des liquides étudiés à 25 °C. $L_{cap} \equiv \sqrt{\gamma/\rho g}$, $U_{cap} \equiv \gamma/\eta$. Pour l'eau le taux d'évaporation est mesuré à une humidité relative $RH \sim 30\%$

HMDS	hexaméthyltrisiloxane
OMTS	octaméthyltétrasiloxane
DéMTS	décaméthylpentasiloxane
DoMPS	dodécaméthylhexasiloxane
OMCTS	octaméthylcyclotétrasiloxane

TAB. A.2 : Abréviations du tableau A.1 pour les huiles silicones

A.2 Valeurs calculées du paramètre d'évaporation j_o

	$D_m^{(*)}$ $10^{-6} m^2/s$	P_{sat} hPa	$\rho_{sat}^{(**)}$ kg/m^3	ρ_{Liq} $10^3 kg/m^3$	$j_o^{(***)}$ $10^{-10} m^2/s$	j_o^{Exp} $10^{-10} m^2/s$
eau ($RH = 30\%$)	10	40	0.02	1.	1.64	2.5
hexane	3.5	200	0.70	0.66	38	34
heptane	3.3	60	0.25	0.68	12	16
octane	3.2	20	0.09	0.70	4	3.5
nonane	3.1	5	0.03	0.72	1.2	1.
0.65 cP	2.8	50	0.33	0.76	12.5	17
1. cP	2.5	10	0.10	0.82	3.0	5
1.5 cP	2.3	5	0.06	0.85	1.7	1.2

TAB. A.3 : Calcul du paramètre d'évaporation j_o des liquides employés dans cette étude; $(*) D_m = [D_{12}]_1$ calculé à l'aide de la formule 3.3; $(**) \rho_{sat}$ donné par l'équation des gaz parfaits $\rho_{sat} = M P_{sat}/RT$; $(***) j_o = D_m \cdot \rho_{sat}/\rho_{Liq}$.

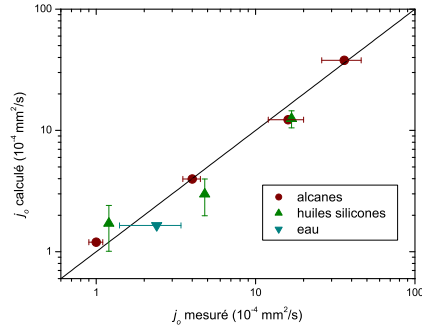


FIG. A.1: FIG.3.17 page 70, valeurs calculées et mesurées de j_o .

Annexe B

Formes autosimilaires

Aurions pu anticiper l'existence de lois de puissance durant la rétraction d'une gouttelette mouillante sous l'action de l'évaporation sachant quels sont les processus de transport à invoquer ?

La réponse la plus simple consiste à faire l'hypothèse que la rétraction s'effectue avec un angle de contact θ qui reste constant au cours du temps. L'équation de conservation applicable au processus d'évaporation contrôlé par la diffusion $dV/d\tau \propto R$ (cf page 25) donne immédiatement $R \propto \tau^{1/2}$. Nous allons voir qu'il existe une autre forme d'analyse de la rétraction en terme de fonctions autosimilaires pour laquelle l'angle varie au cours du temps. Cette forme d'analyse s'est révélée être pertinente dans la description d'une gouttelette à l'étalement [Sta83, SKC94] tant qu'il n'y a pas de longueur caractéristique dans le problème [Bre93]. Après un bref rappel sur l'application des fonctions autosimilaires au régime d'étalement, nous allons voir comment il est possible de transposer de telles considérations à la question qui nous intéresse initialement : la phase de rétraction d'une gouttelette de liquide volatil.

B.1 Étalement d'une gouttelette de liquide non-volatil

S'il n'y a pas de longueur caractéristique dans le problème (*ie* un seul mécanisme de transport), il est possible de chercher les solutions sous la forme autosimilaire suivante :

$$h(x, t) \equiv t^\alpha H\left(\xi = x/t^\beta\right)$$

où H est définie dans un ensemble borné de ξ indépendant du temps. Alors, h est à valeur sur un support borné Ω dont l'étendue varie avec le temps : $\Omega = [0, x/t^\beta[$. En revanche, les exposants α et β ne sont pas spécifiés *a priori*. Il est tout de même possible de formuler deux conditions qui les déterminent entièrement sous condition qu'il existe une solution autosimilaire au problème.

La conservation du volume donne une première relation entre α et β . En effet, le volume peut se réécrire :

$$V = \int_0^R 2\pi x dx \, h = t^{\alpha+2\beta} \int_0^1 2\pi \xi d\xi \, H \quad (\text{B.1})$$

ce qui implique nécessairement que $\alpha + 2\beta = 0$.

Dans le cas d'un étalement généré par des écoulement capillaire, l'équation locale de conservation du volume pouvant s'écrire à une dimension¹ :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}(h\bar{U}) \quad \text{avec} \quad \bar{U} \equiv \frac{\gamma}{3\eta} h^2 \partial_{3x} h$$

¹ Tenir compte de la géométrie cylindrique n'est pas essentiel ici, cela n'a d'influence que sur les facteurs numériques et la forme du profil que l'on peut résoudre numériquement.

En proposant l'adimensionnement x/R_o et h/h_o (avec $h_o = R_o\theta_o/2$), si l'on choisit le temps caractéristique de l'étalement donné par l'équation de conservation locale :

$$t_{car} = \frac{24 R_o}{\gamma/\eta \cdot \theta_o^3}$$

On retrouve l'équation adimensionnée $\partial_t h = -\partial_x (h^3 \partial_{3x} h)$ et en appliquant correctement les règles de dérivation, on obtient :

$$t^{\alpha-1} \left(\alpha H - \beta \xi \frac{dH}{d\xi} \right) = -t^{4(\alpha-\beta)} \cdot \frac{d}{d\xi} \left(H^3 \frac{d^3 H}{d\xi^3} \right) \quad (\text{B.2})$$

Il existe à cette équation différentielle une solution H qui ne dépend que de $\xi = x/t^\beta$ si une seconde relation entre les exposants est vérifiée : $\alpha - 1 = 4(\alpha - \beta)$.

Propriétés du support

Ces deux relations sur les exposants les définissent donc de façon unique :

$$\begin{cases} \beta &= 1/10 \\ \alpha &= -1/5 \end{cases}$$

Cette analyse nous indique qu'il existe une solution autosimilaire $h \equiv t^\alpha H(x/t^\beta)$ définie sur un domaine Ω qui se développe en $t^{1/10}$. On retrouve les lois connues de l'étalement à savoir que le rayon et l'angle² adimensionnés suivent des loi de puissance : $R \propto t^{1/10}$ et $\theta \sim t^{-3/10}$. Ce résultat se compare très bien aux exposants que donne l'expérience.

B.2 Rétraction d'une gouttelette de liquide volatil

En présence d'évaporation, admettons que seules les équations de conservations sont altérées. Nous choisissons un temps caractéristique déterminé par l'évaporation (nous nous plaçons dans une situation expérimentale où c'est effectivement celle-ci qui détermine les échelles de temps) :

$$\tau_{car} = \frac{R_o^2 \Theta_o}{8 j_o}$$

Par ailleurs, on choisit ici la variable $\tau = t_o - t$, la solution autosimilaire étant alors de la forme $h \equiv \tau^\alpha H(\eta = r/\tau^\beta)$. Sous forme adimensionnée, l'équation de conservation $dV/d\tau = -2\pi j_o R$ s'écrit dès lors :

$$\frac{d}{d\tau} \int_0^R r h dr = R/4$$

En appliquant correctement les règles de dérivation, on trouve que les deux équations de conservation, l'une globale (B.3) et l'autre locale (B.4), s'écrivent :

$$(2\beta + \alpha) \tau^{2\beta+\alpha-1} \int_0^1 \eta H d\eta = \tau^\beta/4 \quad (\text{B.3})$$

$$\tau^{\alpha-1} (\beta \eta \partial_\eta H - \alpha H) + \tau^{4(\alpha-\beta)} C^{-1} \partial_\eta (H^3 \partial_{3\eta} H) = \frac{\tau^{-\beta}}{4 \sqrt{1-\eta^2}} \quad (\text{B.4})$$

² $\theta = \partial_x h(R) = t^{\alpha-\beta} \frac{dH}{d\xi}(1)$

Dans le cas présent, on trouve qu'il existe une solution autosimilaire si les exposants α et β prennent les valeurs suivantes :

$$\begin{cases} \beta &= 4/7 \\ \alpha &= 3/7 \end{cases}$$

Cela signifie bien que le rayon et l'angle de contact suivent une loi de puissance en fonction de l'intervalle de temps avant disparition : $R \propto \tau^{4/7}$ et $\theta \propto \tau^{-1/7}$. Cette approche donne donc des valeurs sensiblement différentes du cas simple $R \propto \tau^{1/2}$ que l'on citait en introduction.

B.3 Vers des exposants qui ne sont pas universels ?

La première remarque qu'il convient de faire à ce stade et que l'approche en terme de solutions autosimilaires ne vise qu'à décrire des mécanismes universels avec des couples d'exposants définis de façon unique, communs à tous les liquides. Cette approche a été appliquée à l'étalement de liquide non-volatils avec succès (l'exposant 1/10 mesuré à l'étalement est observé pour une grande variété de liquides) mais, va évidemment à l'encontre de ce que nous indique l'expérience en ce qui concerne l'évaporation. En effet, il n'est pas inutile de rappeler que les exposants qui sont mesurés pour une série d'alcanes homologues durant la rétraction dépendent du liquide considéré (*cf* TAB.2.2 page 38).

Nous voyons ici dans quelle mesure la procédure de régularisation du modèle de coin que nous appliquons à la rétraction de gouttelettes mouillantes est pertinente. La régularisation introduit une échelle intermédiaire qui vise à décrire le détail du raccordement microscopique au substrat (*cf* chapitre 2.2 page 39) ce dont l'analyse en terme de fonctions autosimilaires ne tient pas compte et c'est cette échelle intermédiaire qui est à l'origine des exposants prédits pour la rétraction de différents liquides. Contrairement au cas des liquides non-volatils pour lesquels le raccordement ne semble pas avoir d'effet significatif sur les dynamiques macroscopiques, c'est très certainement le détail de ce raccordement qui est à l'origine des exposants que l'on mesure pour chaque liquide, ce dont il faut tenir compte. Remarquons pour finir que l'exposant $y = 4/7$ que l'on trouve ici ne diffère que légèrement³ de la valeur limite du modèle de coin $y = 6/11$ lorsque $C \rightarrow 0$ (*cf* TAB.2.3 page 44). Le modèle donne dans cette situation des résultats assez proches de l'analyse en terme de fonctions autosimilaires, soulignant ainsi que le poids de l'échelle intermédiaire est relativement peu important dans le cas $C \ll 1$ mais, le devient tout à fait lorsque $C \sim 1$ devient grand.

³ En effet, la différence entre $6/11 \simeq 0.55$ et $4/7 \simeq 0.57$ n'est que de 5%.

Annexe C

Gravité, un effet statique

C.1 Aplatissement de la question

Si l'on se réfère aux courbes d'évolution du rayon que nous présentons dans ce manuscrit, on remarque que les valeurs maximales atteintes par les gouttelettes sont parfois de l'ordre de quelques longueurs capillaires. On s'attend donc à ce que ces gouttes soient légèrement aplaties sous l'action de la gravité. À l'équilibre hydrostatique, pour une goutte assez plate, la surpression dans la goutte est constante ΔP , elle est la somme de la pression de Laplace et de la pression hydrostatique :

$$-\gamma \left(\frac{d^2 h}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dh}{dr} \right) + \rho g h = \Delta P \quad (\text{C.1})$$

dont la solution est connue, nous en reprenons l'analyse au paragraphe suivant mais, elle est représentée ici sur la figure C.1.

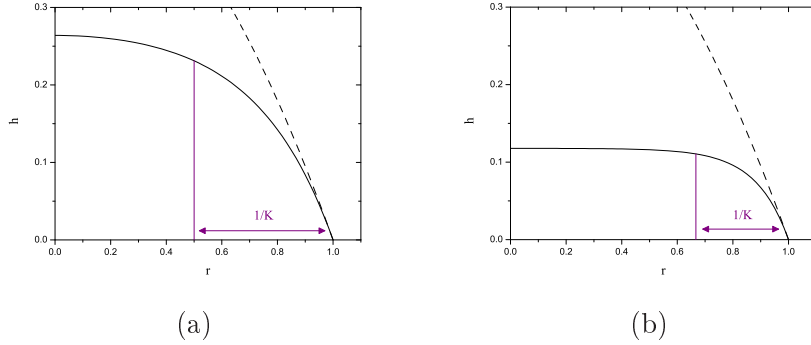


FIG. C.1: Profils adimensionnés aplatis par la gravité. La ligne pointillée représente une portion de la calotte sphérique de même angle de contact (*nb* son sommet se situe en $h = 1/2$). On introduit $K=R_o/L_{cap}$ (a) $K=2$ (b) $K=3$. Le profil d'équilibre s'est écarté du profil de calotte sphérique à une distance $1/K$ de la ligne de contact.

Sans développer l'analyse de ces solutions ici, retenons que les déformations changent la courbure de la gouttelette. Pour le vérifier, nous avons utilisé les gouttelettes comme des lentilles dont il serait possible de mesurer les propriétés optiques parmi lesquelles la longueur focale est une mesure indirecte de la courbure.

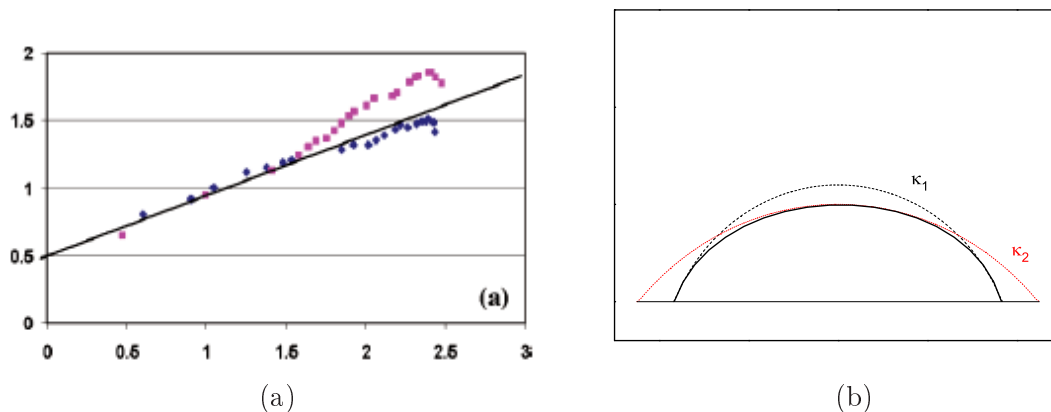


FIG. C.2: (a) : Logarithme de la distance focale d'une gouttelette en cm en fonction du logarithme de l'intervalle de temps avant disparition en sec . Gouttelette d'octane de volume initial $V_i = 7\mu L$ ■ focale au centre (valeur maximale $60cm$) ♦ focale au bord (valeur maximale $30cm$) (b) : Modélisation d'une goutte aplatie par la gravité à l'aide de deux lentilles équivalentes.

Sur la figure C.2, nous avons représenté l'évolution de la distance à laquelle se focalise un faisceau de lumière initialement parallèle, réfracté pour deux gouttes d'octane de même volume initial. À l'aide d'un système de caches, on s'est assuré que la lumière collectée correspondait au faisceau réfracté par le centre de la goutte dans un cas et, par le bord pour l'autre. On voit que les distances mesurées diffèrent suivant la portion de la goutte qui a été éclairée.

La gouttelette peut être approximée par deux lentilles minces équivalentes, l'une est la calotte sphérique osculatrice à l'interface au centre de la goutte et l'autre, au bord. Les deux distances que l'on mesure sont les longueurs focales de ces deux lentilles minces équivalentes. Pour les τ grands, autour de l'extension maximale, la longueur focale est plus grande au centre qu'au bord. Les différences s'atténuent avant la disparition de la goutte. Si l'on se réfère par ailleurs aux valeurs qu'aurait le rayon à cet instant on trouve qu'il est de l'ordre de la longueur capillaire L_{cap} , ce qui est logique.

En ce qui concerne les exposants, nous avons déjà souligné que nous les mesurons en fin de vie, lorsque les gouttes sont petites. La gravité ne doit avoir qu'un effet très relatif sur les dynamiques propres des gouttelettes. Par contre, on s'attend à ce que cela puisse avoir un effet sur les paramètres de l'extension maximale et il faudra donc prendre en compte la gravité lors de la remise à l'échelle des dynamiques.

C.2 Correction d'un effet statique

Application à l'estimation de l'angle de contact à l'extension maximale cf § 4.2.2.b

Nous abordons ici la question suivante : connaissant simultanément le volume V_o et le rayon R_o d'une gouttelette à l'extension maximale, peut-on estimer la valeur de l'angle de contact d'une gouttelette en tenant compte de l'effet de la gravité. Nous reprenons ici le détail de l'analyse qui nous a permis d'estimer la valeur de l'angle de contact au point d'inflexion de la gouttelette au moment de l'extension maximale grâce à une méthode alternative aux mesures interférométriques cf § 4.2.2.b page 91.

Une façon logique d'adimensionner l'équation C.1 est de se baser sur l'adimensionnement d'une calotte sphérique : $r \rightarrow r/R_o$ et $h \rightarrow h/h_{calotte}$ (avec $h_{calotte} = R_o\Theta_o/2$). Cette équation se réécrit sous une forme adimensionnée

$$-\left(\frac{d^2h}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{dh}{dr}\right) + K^2h = 4\tilde{\Delta}P \quad (C.2)$$

laissant apparaître deux paramètres : $K = R_o/L_{cap}$ décrivant l'étendue de la goutte et

$$\tilde{\Delta}P = \frac{\Delta P}{2\gamma\Theta_o/R_o}$$

le rapport de la surpression dans la goutte ΔP à la surpression de Laplace qu'aurait une calotte sphérique de même rayon R_o et angle de contact Θ_o en l'absence de gravité : $2\gamma\Theta_o/R_o$. Ce dernier paramètre n'est pas défini *a priori*. Par contre, la donnée de l'angle de contact permet d'en déterminer la valeur... et réciproquement. Ici, nous nous intéressons aux solutions de cette équation déterminées par le rayon R_o et l'angle de contact $\Theta_o \equiv dh/dr|_{r=R_o}$ et dont la pente s'annule au sommet *ie* en $r = 0$. Ce sont des fonctions de Bessel modifiées de premier type¹, J_n . On en avait représenté l'aspect sur la figure C.1 pour deux valeurs de K .

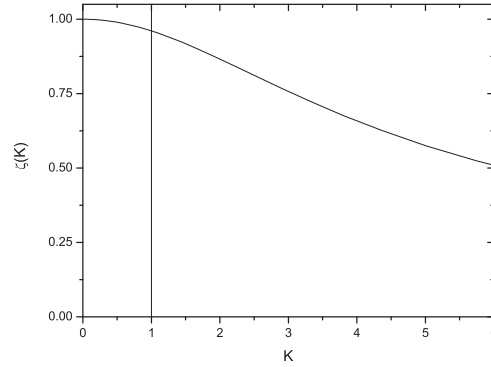


FIG. C.3: Tracé de la fonction $\zeta \equiv \zeta(K)$. On remarque $\zeta(K) \rightarrow 1$ quand $K \rightarrow 0$. Lorsque le rayon est faible devant la longueur capillaire, la gravité n'a pas d'effet sur l'estimation du volume ($\zeta \sim 1$) et les effets restent faibles pour des rayons $R \sim L_{cap}$.

Il est désormais possible d'écrire le volume contenu dans une goutte de rayon R_o et d'angle de contact Θ_o pour un liquide de longueur capillaire L_{cap} à l'aide de la solution particulière \tilde{h}_{sol} de l'équation C.2 satisfaisant les conditions aux limites sus-citées. En suivant les notations que nous venons d'introduire :

$$V_o \equiv R_o^3\Theta_o/2 \cdot \left(\int_0^1 2\pi\tilde{r}d\tilde{r} \tilde{h}_{sol} \right)$$

ou encore

$$V_o \equiv \pi/4 \cdot R_o^3\Theta_o \cdot \zeta \quad (C.3)$$

avec $\zeta \equiv \zeta(K)$, une fonction sans dimension qui sort de l'analyse de \tilde{h}_{sol} et décrit les déformations dues la gravité. Cette solution peut s'écrire sous la forme analytique suivante :

$$\zeta(K) = \frac{4J_0(K)}{J_1(K)} \Big/ K - 8 \Big/ K^2$$

¹ Elles sont solutions de l'équation : $x^2 d^2y/dx^2 + xdy/dx - (x^2 + n^2)y = 0$.

où les J_n sont les fonctions de Bessel de premier type. Rappelons qu'il s'agit ici de comparer l'angle de contact d'une flaque aplatie par la gravité Θ_o à celui qu'aurait une calotte sphérique de même rayon R_o et de même volume V_o :

$$V_o \equiv \frac{\pi}{4} R_o^3 \Theta_o^* \quad (\text{C.4})$$

En se reportant aux deux nouvelles définitions de l'angle de contact Θ_o et Θ_o^* des équations (C.3) et (C.4), et en égalisant les deux expressions, il vient :

$$\Theta_o^* \equiv \Theta_o \cdot \zeta$$

On peut remarquer que la relation entre ces deux définitions de l'angle de contact se fait *via* d'une fonction $\zeta \equiv \zeta(K)$ qui ne dépend que du rapport du rayon de la gouttelette R_o à la longueur capillaire L_{cap} . Nous représentons l'allure de cette fonction sur la figure C.3.

La façon dont nous adimensionnons les équations fait que l'on retombe sur le cas où la gravité est négligeable pour les faibles valeurs de K , la calotte sphérique étant alors la forme privilégiée par la gouttelette $\Theta_o^* = \Theta_o$.

Comme nous le mentionnions précédemment, l'intégration des courbes de rayon $R(\tau)$ par rapport à l'intervalle de temps avant disparition τ donne le volume à l'extension maximale V_o . La figure C.4 montre l'angle de contact calculé conformément à l'équation C.3 en tenant compte ou non de la gravité : les mesures de Θ_o^* correspondent à $\zeta \equiv 1$ et Θ_o à $\zeta \equiv \zeta(K)$.

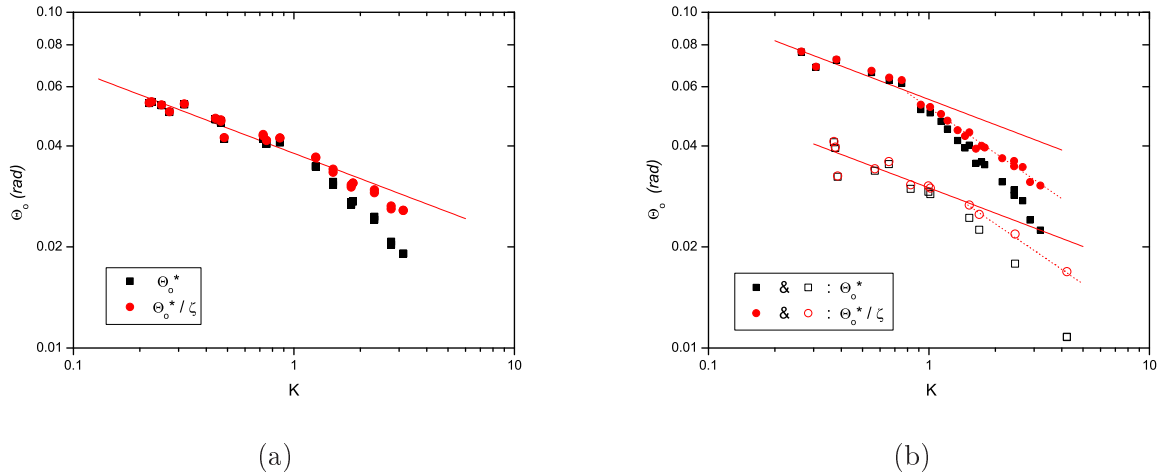


FIG. C.4: Mesures indirectes de l'angle de contact avec et sans gravité : Θ_o^*/ζ & Θ_o^* tracé en fonction du rayon adimensionné $K = R_o/L_{cap}$. LIQUIDES : (a) Alcanes. Symboles pleins : Octane ; (b) Huiles silicones légères. Symboles pleins : $\eta = 0.65 \text{ cP}$; Symboles ouverts : $\eta = 1 \text{ cP}$. Les droites en trait plein correspondent à $z = 0.25$. On voit que le cas des huiles silicones, l'angle de contact s'écarte notablement de cette tendance pour les grands rayons. À titre indicatif, les droites en pointillés correspondent à $z = 0.45$.

Comparaison aux mesures directes de l'angle à l'extension maximale

Comme nous l'avons vu à plusieurs reprises, il faut bien admettre qu'à proximité de la ligne de contact, l'interface n'est pas plat mais plutôt, qu'il se raccorde asymptotiquement à un profil dont la pente est bien déterminée. Conformément au principe d'un modèle de coin, l'angle de contact que l'on estime en faisant l'hypothèse que globalement la goutte est à l'équilibre Θ_o^*/ζ doit être comparé à l'angle de contact mesuré au point d'inflexion du profil Θ_{Infl} . Nous n'avons pas démontré que ces deux angles sont rigoureusement équivalents mais, comme nous pouvons le voir sur la figure C.5, nous n'observons pas de différence entre les valeurs mesurées. Nous concluons ici la présentation de la méthode.

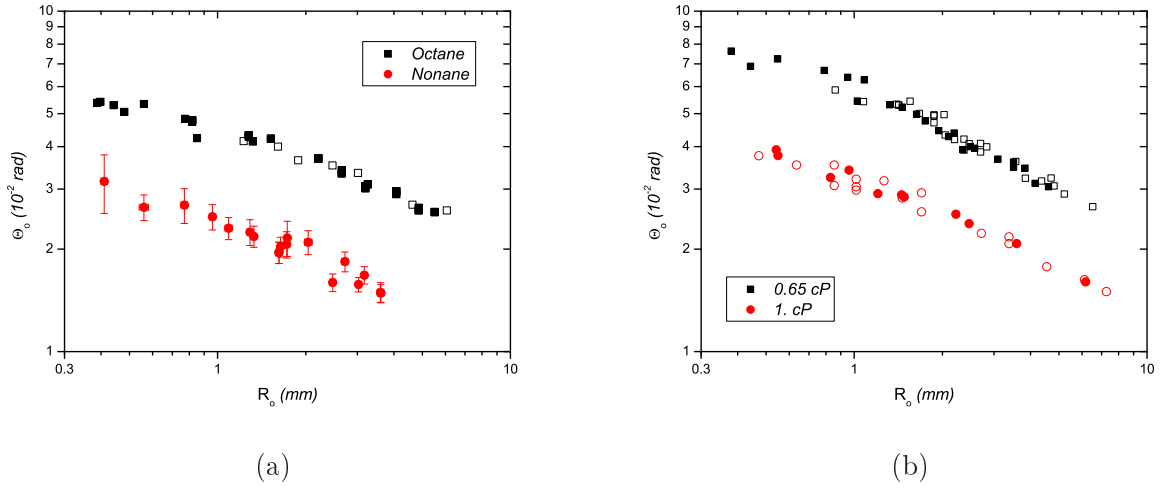


FIG. C.5: Comparaison entre les deux méthodes de mesures de l'angle de contact : Θ_{Infl} (*Symboles ouverts*) et Θ_o^*/ζ (*Symboles pleins*). LIQUIDES : (a) alcanes (b) huiles silicones légères.

C.3 Effet de la gravité sur le temps de rétraction

À ce stade, nous pouvons revenir sur la question de l'adimensionnement des dynamiques du rayon $R_o(\tau_o)$. Rappelons qu'en adimensionnant la relation fondamentale²

$$\frac{dV}{dt} = -2\pi j_o R$$

à l'aide des valeurs prises par les paramètres dynamiques de la gouttelette à l'extension maximale, il vient une expression pour le temps de vie caractéristique d'une gouttelette volatile :

$$\tau_{car} \equiv \frac{1}{8} \frac{R_o^2 \Theta_o^*}{j_o}$$

Dans cette expression l'angle Θ_o^* rend compte du volume restant dans la gouttelette à l'extension maximale, c'est l'angle de contact de la calotte sphérique de même rayon et de même volume. On peut faire l'hypothèse qu'approximativement, le temps de rétraction est ce temps caractéristique

² cf introduction, équation 1.18 page 25 ou encore équation 4.2 page 91

$\tau_o \simeq \tau_{car}$ et que l'écart entre ces deux temps ne dépend pas du volume. Ce dernier point n'a *a priori* rien d'évident. Par ailleurs, si l'on considère que $\Theta_o^* = \Theta_o \cdot \zeta(K)$ et $\Theta_o \propto R_o^{-z}$, on trouve une expression pour le temps de rétraction τ_o :

$$\tau_o \propto R_o^{2-z} \zeta(K) \quad (C.5)$$

ce qui implique que, moyennant une hypothèse sur l'angle ($\Theta_o \propto R_o^{-z}$), le temps de rétraction est donné par la connaissance unique du rayon à l'extension maximale R_o . Ceci est équivalent à la précédente manière d'adimensionner les dynamiques (*cf* § 2.3.1 page 46) mais, l'approche est plus rigoureuse puisque l'on fait la distinction entre les deux angles : Θ_o , l'angle de contact au point d'inflexion et Θ_o^* qui donne le volume de la gouttelette. Sur la figure C.6, nous avons représenté la position des sommets des courbes de rayon tracées en fonction de l'intervalle de temps avant disparition pour un ensemble de gouttelettes où le volume initial varie dans une large gamme de valeurs.

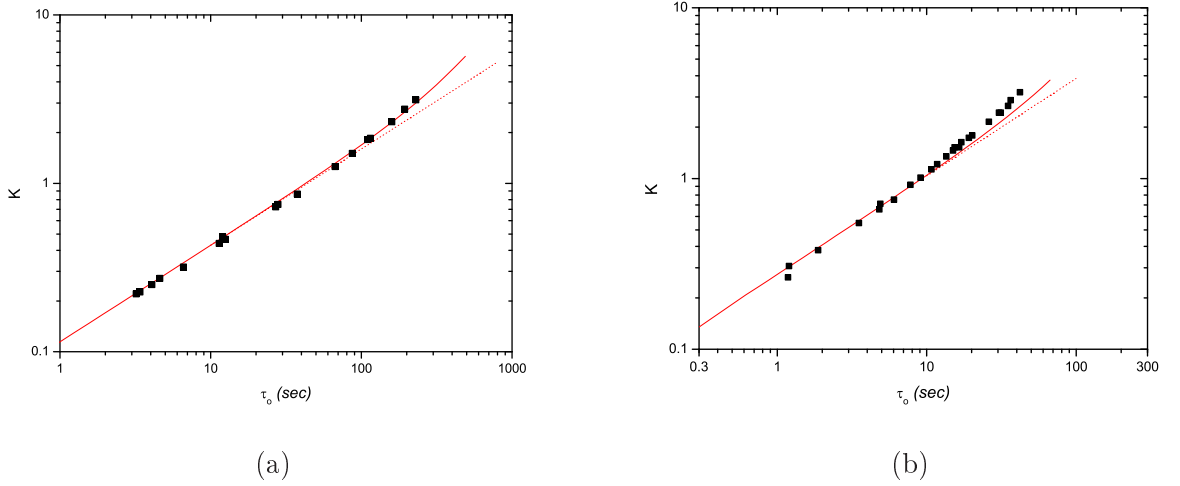


FIG. C.6: Représentation logarithmique des valeurs du rayon R_o normalisé par la longueur capillaire du liquide L_{cap} tracées en fonction du temps de rétraction τ_o . La courbe rouge en trait plein est définie par : $\tau_o \propto K^{(2-z)} \cdot \zeta(K)$ avec $z = 1/4$. En pointillés, un ajustement avec la même valeur de z mais, sans tenir compte de la gravité. **(a)** Octane. Variation du volume initial : $V_i = 0.04 \rightarrow 4\mu L$. **(b)** Huile silicone de viscosité $\eta = 0.65 \text{ cP}$. Variation du volume initial : $V = 0.01 \rightarrow 6\mu L$.

Comme nous le disions en introduction : en l'absence de gravité, les points se situeraient sur droite d'équation $R_o \propto \tau_o^p$ avec $p = 1/(2-z)$. On voit bien que ce n'est pas le cas ici. En fait, à la suite des mesures d'angle de contact à l'extension maximale *cf* § 4.2.2, nous sommes tentés de comparer les points à une l'expression C.5 avec $z = 1/4$ (*ie* $p = 4/7 \simeq 0.57$) tout en considérant la gravité ($\zeta \neq 1$). Ce sont les courbes en traits pleins de la figure C.6. On voit qu'en ce qui concerne l'octane, l'accord est excellent ce qui corrobore les mesures directes d'angle de contact à l'extension maximale et la valeur proposée pour l'exposant z . Dans le cas de l'huile silicone de viscosité $\eta = 0.65 \text{ cP}$ (FIG.C.6.(b)), les points s'écartent de la courbe pour des valeurs du rayon qui correspond au changement de tendance observé sur les mesures d'angle³.

³ Il est en effet possible d'ajuster l'expression C.5 à ces points en insérant la valeur $z = 0.45$ *cf* figure C.4.

Notons pour finir que les points représentés sur la figure 2.7 correspondent à ce qu'on appelle les 'grands' rayons. Cela explique que l'on avait alors mesuré une pente $p \simeq 0.63$ (*ie* $z \simeq 0.4$) alors que sur la figure équivalente C.6, les gouttes plus petites se placent sur la tendance $p \simeq 0.57$ (*ie* $z = 0.25$).

Conclusion

Dans cette annexe, nous avons présenté une analyse de la déformation des profils par la gravité. Il convient de noter que notre approche est statique et du fait que nous parvenons ainsi à donner une image cohérente entre les exposants z et p , nous sommes confortés dans l'idée que la gravité ne joue qu'un rôle mineur dans les dynamiques de gouttelette mouillantes.

Annexe D

Surface réfracto-réfléchissante

dem Nous proposons ici une méthode permettant de mesurer simultanément l'angle de contact et le rayon d'une gouttelette reposant sur un substrat réfléchissant la lumière. Le principe de la mesure consiste à envoyer une lumière collimatée sur une gouttelette et de récupérer à la fois la lumière réfractée et la lumière réfléchie par celle-ci. En collectant la lumière sur un écran, il est possible en mesurant la taille des taches et connaissant la distance qui sépare la gouttelette de l'écran de remonter aux valeurs de l'angle de contact et du rayon à l'aide d'un modèle géométrique simple. Cette méthode présente l'avantage de donner des valeurs d'angle relativement précises dans la gamme intermédiaire d'angle de contact pour laquelle à la fois l'interférométrie et la goniométrie deviennent moins précises.

Une partie de la lumière est réfléchiée par l'interface liquide et l'autre par le 'miroir'. Nous observons donc deux faisceaux de lumière : le premier faisceau réfléchi par la goutte forme un angle β avec l'axe optique et un second réfracté, un angle α . Soient z_α et z_β , la position de la source virtuelle associée à chacun des faisceaux α et β . Les angles α et β , sont la demi ouverture de chaque faisceaux *cf* FIG.D.1.

NOTE : Par convention, nous choisirons toutes les grandeurs se rattachant à la goutte comme étant positives : $R > 0$ et $\theta > 0$.

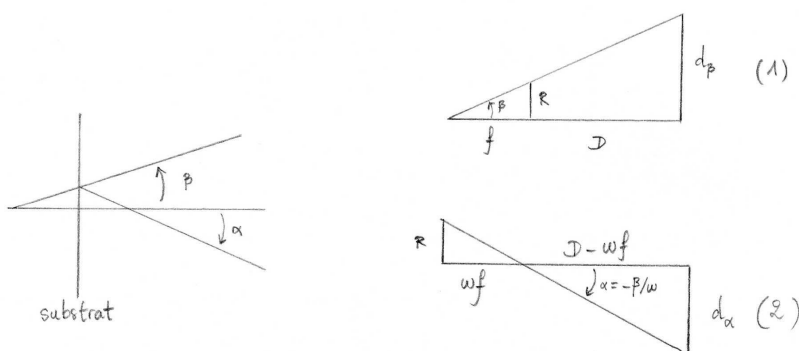


FIG. D.1: (a) : dessin des deux faisceaux. (b1) & (b2) : grandeurs algébriques associées. $f = R/2\theta$

En assimilant la gouttelette à un dioptré en forme de calotte sphérique mince, les relations

de conjugaison donnent la taille des faisceau réfracté α et réfléchi β projetés sur un écran se trouvant à une distance D du substrat. En posant

$$\omega \equiv \frac{1}{n-1} ; \quad f \equiv \frac{R}{2\theta} \quad \& \quad \zeta \equiv \frac{d_\beta}{d_\alpha} \quad (\text{D.1})$$

il vient :

$$f = \frac{D}{\omega} \cdot \frac{\zeta + \omega}{\zeta - 1} \quad (\text{D.2})$$

avec

$$\beta = \frac{d_\beta}{D+f} \quad \text{ou} \quad \beta = -\omega \frac{d_\alpha}{D-\omega f} \quad (\text{D.3})$$

Essentiellement, cela nous indique que le rapport de la taille des taches donne f qui est proportionnel au rayon de courbure de la gouttelette et la valeur absolue d'une d'entre elles donne la valeur absolue de R et θ .

NOTE d_β a le signe de β et d_α le signe de $\omega f - D$.

De l'ajout d'une lentille afin d'améliorer le contraste

Cette formule est prête à être employé mais hélas, dans notre cas, la tache réfléchi se trouve à l'extérieure de l'image $\beta > \alpha$. Comme elle est moins intense que le faisceau réfracté, il est quasiment impossible de la dicerner avec une caméra CCD de qualité. Pour résoudre ce problème, nous plaçons une lentille sur le trajet optique des rayons afin de faire converger le faisceau réfléchi — moins intense — vers le centre de l'image. La relation entre la taille des taches et les propriétés de la gouttelette n'est alors pas obtenue de façon aussi directe que précédemment.

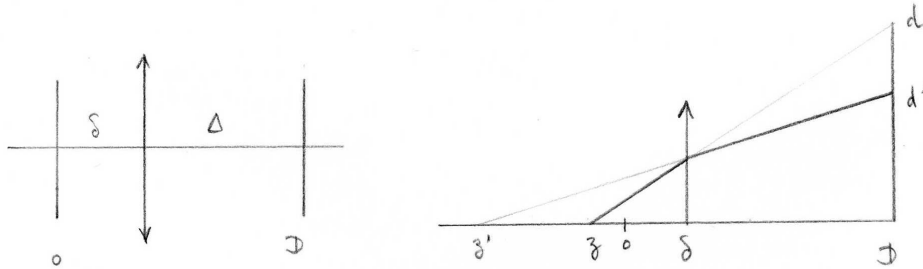


FIG. D.2

On place donc une lentille de longueur focale d'environ 20 cm à une distance δ du substrat. Le faisceau réfléchi par la gouttelette étant relativement ouvert $\beta \lesssim 10^\circ$, on choisit la lentille de grand diamètre ~ 10 cm afin de limiter d'éventuelles aberrations aux bord de celle-ci. L'effet de cette lentille est essentiellement de créer deux nouvelles sources virtuelles correspondant aux faisceaux α' et β' que l'on va imager sur l'écran.

On introduit $\zeta' = d'_\beta/d'_\alpha$ et $\Delta = D - \delta$ et on obtient finalement :

$$f = \left(\frac{A}{\omega B} \right) \cdot \left(\frac{\zeta' + \omega}{\zeta' - 1} \right) \quad \& \quad \beta = \frac{(d_\beta)' f_0}{A + B f} \quad (\text{D.4})$$

avec $A = f_0 D - \Delta \delta$ et $B = f_0 - \Delta$.

Annexe E

Précision sur le volume déposé

Lorsque l'on dépose une gouttelette sur un substrat à l'aide d'une seringue, il se forme un pont capillaire entre l'aiguille de la seringue et le substrat. En éloignant l'aiguille on force le pont capillaire à se rompre : ce sont alors les premiers instants de la dynamique car après cet instant la gouttelette est laissée libre d'évoluer. La rupture du pont s'apparente au problème d'une fibre que l'on retire d'un bain de liquide mouillant la fibre, il s'agit d'un problème de type *Landau-Levitch*. On sait que dans ce genre de problèmes l'épaisseur du film laissé sur la fibre e est une fonction de la vitesse de retrait U et de la vitesse capillaire du liquide $U_{cap} = \gamma/\eta$:

$$e \propto L_{cap} \left(\frac{U}{U_{cap}} \right)^{2/3}$$

avec un coefficient numérique qui est de l'ordre de l'unité. Une estimation en ordre de grandeur nous indique que l'épaisseur laissée sur le film peut être de l'ordre du micron.

Il n'y a pas de moyen de mesurer directement la fraction laissée sur la seringue par contre, nous pouvons donner une borne supérieure à la quantité de liquide laissée sur l'aiguille. Pour cela, nous avons effectué une statistique de pesée des gouttelettes déposées pour deux huiles silicone non volatiles. Les histogrammes correspondants se trouvent sur la figure E.1.

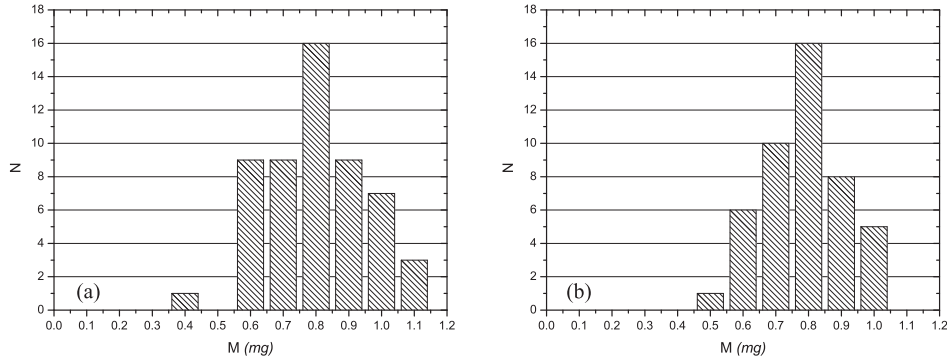


FIG. E.1: Statistique sur la pesée d'une gouttelette de $1\mu L$ déposée avec une seringue $10\mu L$. Les liquides sont non-volatils. (a) 50 cp, médiane : 0.86 mg, $\rho = 0.96 \text{ mg}/\mu L$ soit une différence relative de 10% avec la masse attendue. $\gamma/\eta = 0.4 \text{ m/s}$ (b) 100 cp, moyenne : 0.84 mg, $\rho = 0.966 \text{ mg}/\mu L$ soit une différence relative de 12% avec la masse attendue. $\gamma/\eta = 0.2 \text{ m/s}$.

L'écart type des distributions est de 15 %, le nombre de dépôts ~ 50 la précision sur la masse moyenne est au pire de $\sim 15/\sqrt{50} = 2 \%$. La précision de la balance est ici le facteur limitant.

En effet, le poids d'une gouttelette est très faible et la précision d'une mesure est détériorée par l'existence de courants d'air dans la pièce. Notons que l'on essuie systématiquement la seringue entre deux dépôts. La médiane de la distribution (estimateur robuste aux événements rares) nous indique qu'on laisse 10 % du liquide sur l'aiguille avec l'huile de viscosité $\eta = 50 \text{ cP}$ et 12 % avec l'huile $\eta = 100 \text{ cP}$. Théoriquement, on s'attendrait ¹ à une variation de 60 %.

Ainsi dans les mêmes conditions (même seringue et même vitesse de retrait), en comparant les vitesses capillaires de nos liquides ($\sim 10\text{-}40 \text{ m/s}$) à celui des huiles silicones utilisées pour la statistique (1 m/s pour $\eta = 50 \text{ cP}$ et 0.5 m/s $\eta = 100 \text{ cP}$), on s'attend à laisser 5 à 10 fois moins de liquide sur la seringue.

La variation observée dans la fraction de volume restant à l'extension maximale doit donc être significative *cf* FIG.4.11 page 89. Par contre pour les faibles volumes initiaux, les pertes de volumes qui ont lieu le temps que l'on rompe le pont capillaire sont certainement à l'origine des faibles valeurs estimées pour les R_o petits.

¹ $U_{cap}(50 \text{ cP})/U_{cap}(100 \text{ cP}) = 2$

Table des figures

1.1	Une goutte d'aérosol isolée.	11
1.2	Schéma du profil de concentration	13
1.3	Illustration de la D^2 law	14
1.4	Chute de la température pour une gouttelette d'aérosol. Tiré de [Fuc59].	17
1.5	Loi de puissance pour le diamètre d'une gouttelette suspendue. Tiré de [Fuc59].	18
1.6	Profils de température ; Évaporation stationnaire. Tirés de <i>Ward et al.</i>	19
1.7	Une goutte seule, reposant sur un substrat	23
1.9	Schémas qualitatifs du profil de température.	26
1.10	Schéma qualitatif du profil de température.	28
1.11	Profil de température dans une goutte s'évaporant sur un substrat.	30
2.1	$R \equiv F\{t\}$ lin	35
2.2	$R \equiv F\{\tau\}$ log-log	36
2.3	R & $\theta \equiv F\{\tau\}$ log-log	38
2.4	Schéma de lubrification	39
2.5	Profil supposé lors de la régularisation.	42
2.6	Simulation numérique du modèle de coin	45
2.7	$R_o \equiv F\{\tau_o\}$ pour la série l'alcanes homologues	46
2.8	$\theta(\tau)$ log-log Alcanes	48
2.9	$\theta(\tau)$ log-log huile silicone légère $\eta = 1$ cP	49
2.10	Les cas où $2y + x = 1$ sont vérifiés	50
3.1	Teintes de Newton	53
3.2	Franges d'égale épaisseur. La ligne noire représente $100 \mu m$	54
3.3	Formules chimiques des huiles silicone légères	55
3.4	Eau sous atmosphère saturée déposée sur un wafer piranhisé.	57
3.5	Images de lignes de contact	57
3.6	$R \equiv F\{\tau\}$ log-log eau nettoyage	59
3.7	$R \equiv F\{\tau\}$ log-log eau, comparaison nettoyage phase gazeuse et phase liquide	59
3.8	$R \equiv F\{\tau\}$ log-log Octane sur wafer nu et wafer greffé	59
3.9	Image par ombroscopie d'une goutte de fréon. Tiré de [ZC00]	61
3.10	Mise en évidence de rouleaux de convection dans l'hexane	61
3.11	Digitations	62
3.12	Instabilité avec l'eau	64
3.13	Panaches	65
3.14	Pression partielle autour d'une goutte pendante d'octane. Tiré de [SPF02]	67
3.15	$R(\tau)$ loglog ; gouttes suspendues	68
3.16	Mesure du taux d'évaporation j_o	70
3.17	Comparaison des valeurs calculées pour j_o à celles mesurées expérimentalement.	70
3.18	Film démouillant sur un wafer greffé hmdz	71

3.19	Angle et profil du 0.65 cP	73
3.20	Profil de 0.65 cP	73
3.21	Profil $\eta = 1$ cP	75
4.1	$R \equiv F\{t\}$ $\log\log \eta = 0.65$ cP & $\eta = 1$. cP	80
4.2	$R_{1s}(V_i)$	81
4.3	Digitations avec le 0.65 cP	82
4.4	$R \equiv F\{t\}$ $\log\log$ huile silicone $\eta = 2$ cP	82
4.5	Images 1 cP ALDRICH-ABCR	82
4.6	Profil de 2 cP	83
4.7	$R \equiv F\{t\}$ $\log\log$; mélange heptane-octane	84
4.8	$R(\tau)$ ALDRICH-ABCR 1 cP	84
4.9	$R_o \equiv F\{V_i\}$ les quatre liquides d'intérêt	86
4.10	$R_o \equiv F\{V_i\}$ eau & octane sur surface greffée	87
4.11	Fraction restante à l'extension maximale	89
4.12	Profil à l'extension maximale	90
4.13	Θ_{LdC} & $\Theta_{Infl} \equiv F\{V_i\}$ & $\Theta_{Infl} \equiv F\{R_o\}$	90
4.14	Angles à l'extension maximale	92
4.15	Goutte nourries	93
4.16	Image de la ligne de contact d'une goutte nourrie	94
4.17	Goutte libre # goutte nourrie	95
4.18	Pente de l'interface à proximité de la ligne de contact pour des gouttes nourries	96
II.1	Résultat d'un modèle de mélange homogène	108
II.2	$R\{\tau\}$ pour un mélange de faible concentration initiale	109
II.3	$R\{\tau\}$ pour un mélange de faible et forte concentration initiale	110
II.4	Temps de vie et extension maximale d'une goutte de mélange de volume donné	110
II.5	Diagramme de phase du mélange heptane-octane	111
II.6	Situation à deux extrema locaux et à trois extrema locaux	112
II.7	Instabilité en forme de tore	113
II.8	Instabilité en forme de petit tore	113
II.9	Régime β	114
II.10	Instabilité proche du régime β	115
II.11	Evolution schématique des gouttes en fonction des paramètres de contrôle	116
II.12	Résolution graphique	118
II.13	$h(r)$; $g(r)$; $x(r)$ & $\tau = \nabla x$	118
A.1	FIG.3.17	125
C.1	Profil de flaque	129
C.2	'Longueur focale' d'une gouttelette d'octane sur un wafer de silicium	130
C.3	Tracé de la fonction $\zeta \equiv \zeta(K)$	131
C.4	Mesures indirectes de l'angle de contact avec et sans gravité : Θ_o^* & Θ_o^*/ζ	132
C.5	Comparaison entre Θ_{Infl} et Θ_o^*/ζ	133
C.6	Remise à l'échelle des rayons	134
E.1	Statistique sur la pesée d'une gouttelette de $1\mu L$	138

Liste des tableaux

1.1	Analogie électrostatique	24
1.2	Propriétés thermiques de matériaux courants	27
1.3	Estimation du refroidissement de l'interface d'une gouttelette	28
2.1	Valeurs de y pour la série d'alcane homologues. D'après [Pou05]	37
2.2	Valeurs de x pour la série d'alcane homologues et l'eau. D'après [Pou05]	38
2.3	Résultats du modèle de coin volatil. D'après [Pou05].	44
2.4	Résumé des valeurs de x données par l'expériences.	49
3.1	Abréviations des méthodes de nettoyage	55
4.1	Masses molaires des oligomères d'huiles silicone	83
4.2	Récapitulatif des ajustements $R_o = \alpha V_i^\beta$	86
4.3	Estimation du coefficient α	88
A.1	Constantes physiques des liquides étudiés. $L_{cap} \equiv \sqrt{\gamma/\rho g}$, $U_{cap} \equiv \gamma/\eta$	124
A.2	Abréviations	125
A.3	Calcul du paramètre d'évaporation j_o des liquides étudiés	125

Bibliographie

- [AAR85] C. Allain, D. Aussere & F. Rondelez. A new method for contact-angle measurements of sessile drops. *J. Col. Int. Sci.*, vol. 107, n° 1 : 5, 1985.
- [AD95] D. M. Anderson & S. H. Davis. The spreading of volatile liquid droplets on heated substrate. *Phys. Fluids*, vol. 7, n° 2 : 248, 1995.
- [BH82] G. T. Barnes & D. S. Hunter. Heat conduction during the measurement of the evaporation resistances of monolayers. *J. Col. Int. Sci.*, vol. 88, n° 2 : 437, 1982.
- [BBA66] J.C. Berg, M. Boubart & A. Ascrivos. Natural convection in pool of evaporating liquids. *J. Fluid Mech.*, vol. 24 : 721, 1966.
- [BK86] D. Beysens & C. M. Knobler. Growth of breath figures. *Phys. Rev. Let.*, vol. 57 : 1433, 1986.
- [BW59] M. Born & E. Wolf. *Principles of optics*. Pergamon Press, 1959.
- [Bre93] Michael Brenner. Spreading of droplets on a solid surface. *Phys. Rev. Letters*, vol. 71, n° 4 : 593–596, 1993.
- [CBC02] M. Cachile, O. Bénichou & A.-M. Cazabat. Evaporating droplets of completely wetting fluids. *Langmuir*, vol. 18 : 7985, 2002.
- [CBPC02] M. Cachile, O. Bénichou, C. Poulard & A.-M. Cazabat. Evaporating droplets. *Langmuir*, vol. 18 : 8070, 2002.
- [CSR83] H. K. Cammenga, D. Schreiber & B.-E. Rudolph. Two methods for measuring the surface temperature of evaporating liquids and results obtained with water. *J. Col. Int. Sci.*, vol. 92, n° 1 : 181, 1983.
- [CZ01] D. F. Chao & N. Zhang. Effects of evaporation and thermocapillary convection on volatil liquid droplets. *J. Thermophys. Heat Transfer*, vol. 15, n° 4 : 416, 2001.
- [CZY03] D. F. Chao, N. Zhang & W.-J. Yang. Profile at a contact line for an evaporating sessile drops and visualization of capillary flows. *Journal of visualization & image processing*, vol. 10 : 183, 2003.
- [CC70] S. Chapman & T. G. Cowling. *The mathematical theory of non uniform gases*. Cambridge University Press. Third edition, 1970.
- [CW89] J.-D. Chen & N. Wada. Wetting dynamics of the edge of a spreading drop. *Phys. Rev. Let.*, vol. 62 : 3050, 1989.
- [Cra75] J. Crank. *The mathematics of diffusion*. Oxford science publications. 2nd edition, 1975.
- [dG85] P.-G. de Gennes. Wetting : statics and dynamics. *Review of Modern Physics*, vol. 57, n° 3 : 827, 1985.
- [dGBWQ02] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart & D. Quéré. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Belin, 2002.

- [Dee00] R. D. Deegan. Patterns formation in drying drops. *Phys. Rev. E*, vol. 61, n° 1 : 475, 2000.
- [DBD⁺97] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel & T. A. Witten. Capillary flows as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*, vol. 389 : 827, 1997.
- [DBD⁺00] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel & T. A. Witten. Contact line deposits in an evaporating drop. *Phys. Rev. E*, vol. 62, n° 1 : 756, 2000.
- [Del09] Ulysse Delabre. o. Thèse, Université Pierre et Marie Curie, 2009.
- [Dus79] E. B. Dussan. On the spreading of liquids on solid surfaces : static and dynamics contact lines. *Ann. Rev. Fluid Mech.*, vol. 11 : 371, 1979.
- [Fan98] X. Fanton. *Étalement et instabilités de films de mouillage en présence de gradients de tension superficielle*. Thèse, Université Pierre et Marie Curie, 1998.
- [Fra91] Nathalie Fraysse. *Étude ellipsométrique de films de mouillage ultra-minces à l'équilibre (adsorption en phase vapeur) et en situation dynamique (étalement)*. Thèse, Université Pierre et Marie Curie, 1991.
- [Fuc59] N. A. Fuchs. *Evaporation and droplet growth in gaseous media*. Pergamon Press. New-York London Oxford Paris., 1959.
- [GPWJ03] S. J. Gokhale, J. L. Plawsky & P. C. Wayner Jr. Experimental investigation of contact angle, curvature and contact line motion in dropwise condensation and evaporation. *J. Col. Int. Sci.*, vol. 259 : 354, 2003.
- [GHP01] Étienne Guyon, Jean-Pierre Hulin & Luc Petit. *Hydrodynamique physique*. EDP Sciences, 2001.
- [Hoc95] L. M. Hocking. On contact angles in evaporating liquids. *Phys. Fluids*, vol. 7, n° 12 : 2950, 1995.
- [HL05a] H. Hu & R. G. Larson. Analysis of the effect of marangoni stresses on the microw-flow in an evaporating sessile droplet. *Langmuir*, vol. 21 : 3972, 2005.
- [HL05b] H. Hu & R. G. Larson. Analysis of the microfluid flow in an evaporating sessile droplet. *Langmuir*, vol. 21 : 3963, 2005.
- [Jac62] J. D. Jackson. *Classical electrodynamics*. Wiley New-York, 1962.
- [Max77] J. C. Maxwell. Diffusion. *Encyclopedia Britanica*, vol. LXXXIX : 656, 1877.
- [MGW02] A. J. H. Mc Gaughey & C. A. Ward. Temperature discontinuity ot the surface of an evaporating droplet. *J. Appl. Phys.*, vol. 91 : 6406, 2002.
- [MB03] P. Müller-Buschbaum. Influence of surface cleaning on dewetting of thin polystyrene films. *Eur. Phys. J. E*, vol. 12 : 443, 2003.
- [Pau06] L. Pauchard. Patterns caused by buckle-driven delamination in desiccated colloidal gels. *Europhys.Lett.*, vol. 74 : 188, 2006.
- [PA03] L. Pauchard & C. Allain. Buckling instability induced by polymer solution drying. *Europhys.Lett.*, vol. 62 : 897, 2003.
- [PM87] D. Pesach & A. Marmur. Marangoni effects in the spreading of liquid mixtures on a solid. *Langmuir*, vol. 3, n° 4 : 519–524, 1987.
- [Pou05] C. Poulard. *Dynamiques de gouttelettes mouillantes*. Thèse, Université Pierre et Marie Curie, 2005.
- [PGC⁺05] C. Poulard, G. Guéna, A.-M. Cazabat, A. Boudaoud & M. Ben Amar. Rescaling the dynamics of evaporating drops. *Langmuir*, vol. 21 : 8226, 2005.

- [QRG02] D. Qu, E. Ramé & S. Garoff. Dip-coated films of volatile liquids. *Phys. Fluids*, vol. 14, n° 3 : 1154, 2002.
- [RBWR92] C. Redon, F. Brochard-Wyart & F. Rondelez. Feston instabilities of slightly volatile liquids during spreading. *J. Phys. II France*, vol. 1 ou 2 : 1671, 1992.
- [Rio05] E. Rio. *Gouttes, flaques et arches sèches : des lignes de contact en présence d'un écoulement*. Thèse, Université Pierre et Marie Curie, 2005.
- [SPF02] R. Savino, D. Paterna & N. Favaloro. Buoyancy and marangoni effets in an evaporating drop. *J. Thermophys Heat Transfer*, vol. 46, n° 4 : 562, 2002.
- [SBRB06] N. Shahidzadeh-Bonn, S. Rafaï & D. Bonn. Evaporating droplets. *J. Fluid Mech.*, vol. 549 : 307, 2006.
- [Sta83] V. M. Starov. Spreading of droplets of nonvolatile liquids over a flat surface. *Colloid journal of the USSR*, vol. 45, n° 6 : 1009, 1983.
- [SKC94] V. M. Starov, V. V. Kalinin & J.-D. Chen. Spreading of liquid drops over dry surfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 50 : 187, 1994.
- [Tan79] L. H. Tanner. The spreading of silicone oil drops on horizontal surfaces. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, vol. 12 : 1473, 1979.
- [VENC95] R. Vuilleumier, V. Ego, L. Neltner & A.-M. Cazabat. Tears of wine : the stationary state. *Langmuir*, vol. 11, n° 10 : 4117, 1995.
- [WD04] C. A. Ward & F. Duan. Turbulent transition of thermocapillary flow induced by water evaporation. *Phys. Rev. E*, vol. 69 : 056308, 2004.
- [WS01] C. A. Ward & D. Stanga. Interfacial condition during evaporation or condensation of water. *Phys. Rev. E*, vol. 64 : 051509, 2001.
- [ZC00] N. Zhang & D. F. Chao. Flow visualisation in evaporating liquid drops and measurement of dynamics contact angle and spreading rate. *tiré du web*, vol. \emptyset : \emptyset , 00.
- [ZY82] N. Zhang & W.-J. Yang. Natural convection in evaporating minute drops. *J. Heat Transfer*, vol. 104 : 657, 1982.
- [ZY83] N. Zhang & W.-J. Yang. Evaporative convection in minute drops on a plate with temperature gradients. *Int. J. Heat Mass Transfer*, vol. 26, n° 10 : 1479, 1983.

Résumé

Cette thèse expérimentale porte sur l'évaporation d'une gouttelette mouillante : il s'agit d'un problème de ligne de contact mobile dans lequel deux processus de relaxation aux effets antagonistes (étalement et évaporation) s'opèrent de façon concomitante.

Le travail qui est rapporté fait suite à la thèse de C. Poulard soutenue en 2005 au sein de notre groupe. Il s'est dégagé de ce premier travail de grandes tendances : notamment, la phase de rétraction est caractérisée par l'existence de lois de puissance pour le rayon et l'angle de contact. Ce caractère particulier (notamment l'absence d'exposant universel à la rétraction) a donné lieu à un modèle élaboré en collaboration avec M. Ben Amar. Le domaine de validité de ce modèle peut toutefois être amélioré. Le manuscrit prend ainsi la forme d'une discussion illustrée de faits expérimentaux, où les hypothèses sont reprises, les processus invoqués, testés et au cours de laquelle l'accent est mis sur les points importants en vue d'une meilleure description de la dynamique de ces objets volatils.

Soulignons qu'en raison de la forme particulière du taux d'évaporation, la ligne de contact recule alors que l'angle de contact n'est pas nul. Or, cet angle est particulièrement significatif dans les dynamiques. Un accent particulier est porté sur la forme de l'interface liquide au niveau de la ligne de contact, gouvernée par un réel problème d'hydrodynamique. Notamment, des tests précis sur le couplage entre l'évaporation et les écoulements hydrodynamiques à l'extension maximale sont menés et les résultats de cette étude sont appliqués avec succès à la remise à l'échelle des dynamiques.

Nous abordons dans une seconde partie, la question peu typique de l'évaporation d'une goutte de mélange. Dans un tel système, l'évaporation provoque un défaut du composé le plus volatil au niveau de la ligne de contact. Nous verrons dans cette partie que les hétérogénéités ainsi créées sont à l'origine de gradients de tension de surface qui contrôlent les dynamiques.

Mots-Clés : Mouillage, Ligne de contact mobile, Évaporation contrôlée par la diffusion, Gradients de tension de surface.